

12
2 g.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"LA RELACION DE LOS PROCESOS INORGANICOS
DE LA INDUSTRIA QUIMICA PESADA (H_2SO_4 , HCl ,
 NH_3 , HNO_3 , $NaOH$, Cl_2) CON ALGUNAS ASIGNATURAS
DE LA CARRERA DE INGENIERO QUIMICO "**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

PRESENTA :

MOISES TEMPLINSKI ORTIZ

DIRECTOR DE TESIS :

ARMANDO J. DE JESUS SANCHEZ MARTINEZ

CUAUTITLAN IZCALI, ESTADO DE MEXICO

1989

PLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

PROLOGO		
INTRODUCCION	2	
CAPITULO I	REVISION DE PROCESOS	
1.1	Introducción	6
1.2	Acido Sulfúrico	7
1.3	Amoníaco	16
1.4	Acido Nítrico	21
1.5	Acido Clorhídrico	26
1.6	Cloro	32
1.7	Hidróxido de sodio	37
CAPITULO II	PROPUESTA	45
Propuesta para introducir el análisis de los <u>pro</u> cesos en los actuales programas de algunas <u>asig</u> naturas de la carrera de Ingeniero Químico.		
CAPITULO III	PROBLEMARIO	54
CONCLUSIONES		115
APENDICE		119
BIBLIOGRAFIA		125

Prólogo:

La Ingeniería Química en México tiene una corta historia. El 23 de septiembre de 1916, el Ingeniero Juan Salvador Agraz - fundó la Escuela Nacional de Química Industrial, al captar la urgente necesidad de que México contara con una institución de educación química profesional que abordara la doble función científica e industrial.

La Escuela Nacional de Química Industrial dependió de la Secretaría de Instrucción Pública y Bellas Artes; al suprimirse ésta, la escuela pasó a depender temporalmente del gobierno del Distrito Federal. El 5 de febrero de 1917 fué incorporada a la Universidad, pero no fue hasta el 25 de diciembre del mismo año en que pasa a ser Facultad de Ciencias Químicas. Este cambio de categoría amplió las oportunidades de estudio a la carrera de Ingeniero Químico y el doctorado en Química. En 1920 se cambió el nombre de la carrera de Ingeniero Químico por el de Químico Técnico ; fue necesario esperar hasta 1927 para retomar el nombre de Ingeniero Químico el cual perdura hasta nuestros días.

En 1957 se inicia el traslado de los alumnos de química a la Ciudad Universitaria, completándose en 1962. Posteriormente se crean las unidades multidisciplinarias encabezadas con la entonces ENEP - Cuautitlán , en 1974 , la cual junto con la ENEP - Zaragoza , imparten la carrera de Ingeniero Químico.

INTRODUCCION

Introducción:

La Industria Química Inorgánica Pesada, o sea, los procesos de fabricación de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, hidróxido de sodio y cloro, tiene una importancia económica fundamental para el desarrollo del resto de las industrias; sus productos son utilizados para transformaciones químicas posteriores y principalmente intervienen como auxiliares en casi toda la industria. Por lo mismo su producción es un buen indicador del desarrollo industrial de un país.

Sin embargo, a esta industria se le estudia muy poco en la carrera de Ingeniero Químico dentro de la U.N.A.M., a pesar de la buena difusión tecnológica de sus procesos.

Es por ello que el objetivo de esta tesis es proponer una alternativa para que los alumnos de la carrera de Ingeniero Químico adquieran los conocimientos básicos de algunos procesos de la industria química inorgánica pesada, sin la modificación del plan de estudios ni programas de las asignaturas de la carrera.

La dicha tesis consta de tres capítulos los cuales comprenden:

CAPITULO I .- Una descripción muy general de los principales procesos de manufactura de la industria química inorgánica pesada, incluyendo el principal proceso de manufactura del amoniaco. Cabe mencionar que en México el amoniaco es - el principal petroquímico básico en volúmen ya que se produce a partir de hidrógeno obtenido del gas natural, con esto su precio ha aumentado en los últimos años, propiciando la investigación de nuevas rutas para su fabricación en las - cuales no se parte de gas natural.

CAPITULO II .- Una alternativa para introducir el estudio de los procesos industriales de la industria química inorgánica en temas ya establecidos de las siguientes asignaturas:

Química Inorgánica	Fisicoquímica I
Ingeniería Química I	Fisicoquímica II
Ingeniería Química II	Fisicoquímica III

CAPITULO III.- Una colección de problemas didácticos de los procesos descritos en el capítulo I, relacionados con las asignaturas del plan de estudios antes mencionadas.

Finalmente se presentan conclusiones, los apéndices y la bibliografía citada a lo largo del texto.

CAPITULO I

DESCRIPCION DE PROCESOS

1.1 Introducción

En este capítulo se hace una descripción muy general de los principales procesos de fabricación de los productos de la industria química inorgánica pesada y el principal proceso de fabricación del amoníaco. Al lector interesado en profundizar más en estos procesos se les recomienda consultar la bibliografía referente al capítulo.

Este capítulo es un complemento para entender mejor los - los problemas propuestos que se hacen en el último capítulo de este trabajo.

1.2 Acido sulfúrico

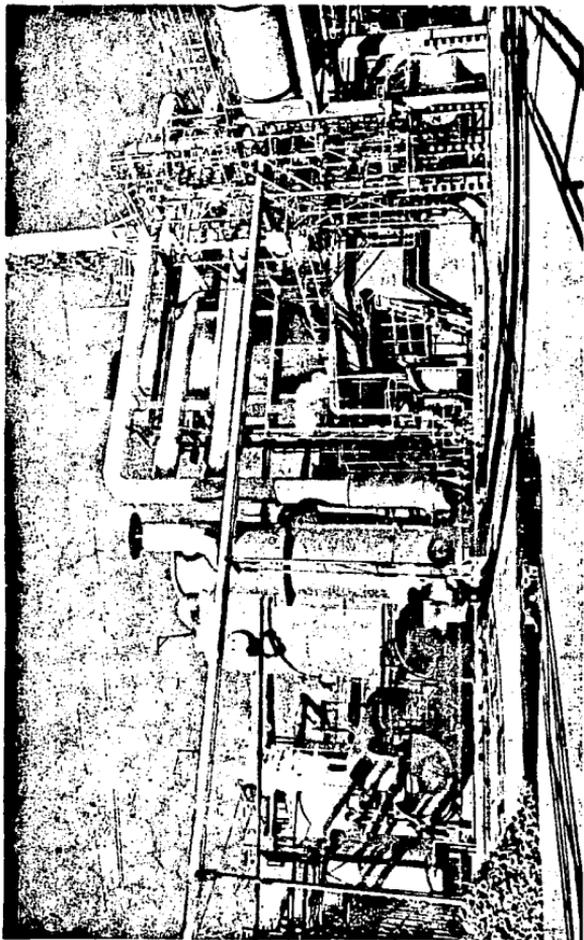
1.2.1 Antecedentes

El ácido sulfúrico era conocido con el nombre de aceite de vitriolo debido a que se obtenía del sulfato de hierro (vitriolo verde) o del sulfato de cobre (vitriolo azul). Su fabricación industrial empezó a mediados del siglo XVIII a pesar de que se conocía desde hacía mil años. Se dice que el ácido sulfúrico es la base de la industria química porque no existe casi ninguna rama de ésta donde no se haya utilizado.

El amplio uso del ácido sulfúrico se debe a la combinación de sus propiedades y a su bajo costo; Cuando sólo se requiere la propiedad de ácido fuerte y las propiedades del anión asociado no son significativas, el ácido sulfúrico es el ácido escogido. También es usado para el desecado de mezclas gaseosas por su propiedad deshidratante, la cual, combinada con su alta temperatura de ebullición permite emplearlo para la nitración del benceno. El ácido sulfúrico es capaz de sulfonar compuestos orgánicos, por esto es usado para la producción del ácido benzoilsulfónico y de otros productos orgánicos que sirven de materia prima para la síntesis de medicamentos, colorantes, intercambiadores de iones, etc.

La producción de ácido sulfúrico se conoce como " el abuelo de los indicadores económicos " debido al amplio uso del ácido en la industria y a que su producción responde rápidamente a los cambios en el consumo; esto es debido a que el ácido es peligroso de almacenar en grandes cantidades ocasionando bajos inventarios.

Actualmente el método de obtención del ácido sulfúrico es el de contacto; el de las cámaras de plomo que se usaba con anterioridad es casi obsoleto, Por su interés histórico, de todos modos se describirá.



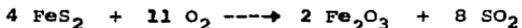
Fotografía de la planta de Acido Sulfúrico de la División Química de Celulosa y Derivados, de Monterrey, N.L., México.

1.2.2. Proceso de contacto:

En la figura 1.1 se indica el diagrama de flujo con las reacciones involucradas en el proceso de contacto para la obtención del ácido sulfúrico, a partir del dióxido de azufre.

Las principales fuentes de suministro de éste son:

- * la tostación de la pirita, FeS_2 .



- * la oxidación del azufre.



Estas se realizan en un horno de combustión que no se indica en el diagrama; los gases salientes del horno son purificados por el contenido de trazas de arsenico y otros materiales (polvos) que envenenan al catalizador del reactor.

La composición inicial de la mezcla gaseosa para la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre es de 8 a 11%

de dióxido de azufre y de 8 a 13 % de oxígeno (el resto es nitrógeno). La mezcla es precalentada en un intercambiador de calor y después conducida a un reactor que contiene un catalizador de pentóxido de vanadio, V_2O_5 .

La temperatura en la primera parte del reactor es de 400 a 500 °C, con lo cual se obtiene una constante de equilibrio apropiada para la reacción de oxidación, que es la etapa clave del proceso; el tiempo de contacto por lo general es de 2 a 4 segundos variando con el diseño del reactor.

El gas saliente del reactor es enfriado; primero se hace pasar por un intercambiador de calor (no se muestra en el diagrama) y posteriormente por un enfriador, obteniéndose una -

PROCESO DE CONTACTO

10

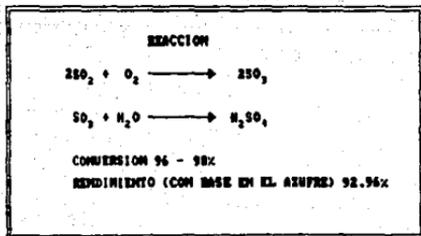
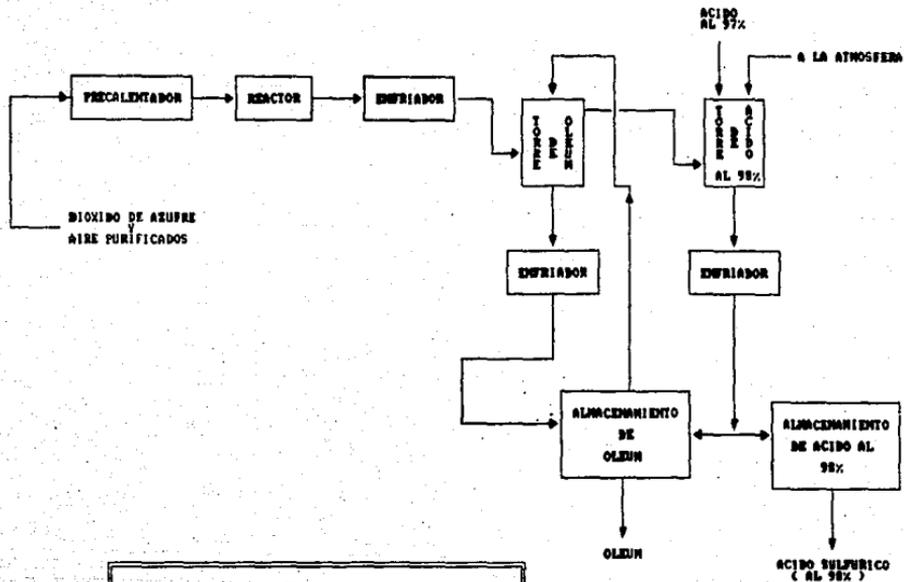
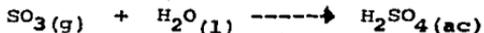
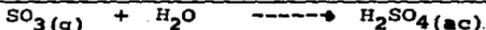
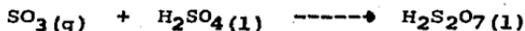


FIGURA 1.1

temperatura aproximada de 100 °C. El contenido de trióxido de azufre en el gas es de un 95 %. El gas es conducido a una torre de óleum (una disolución de SO₃ en ácido sulfúrico) construída de ladrillo y empacada con cuarzo para evitar la corrosión; se emplea la torre de óleum ya que la reacción:



no puede llevarse directamente por la formación de niebla de ácido sulfúrico que es difícil de condensar. Por esto, el trióxido de azufre del gas es absorbido por el óleum para formar un complejo intermedio llamado piro-sulfúrico (H₂S₂O₇); una adición posterior de agua al piro-sulfúrico forma el ácido sulfúrico.



El gas saliente de la torre es llevado a otra torre, donde es lavado con ácido sulfúrico al 97 % en una proporción tal que el ácido saliente de la torre es del 98 %. Un ácido menor al 97 % no puede ser usado para el lavado debido a la formación de niebla lo que ocasiona pérdidas del trióxido de azufre. Esto repercute en la eficiencia del proceso y aumenta la contaminación atmosférica. Las temperaturas de las torres, el mezclado de productos y concentración del ácido empleado permite obtener ácidos a varias concentraciones (alrededor del 97 %) y óleum (arriba del 40 % de SO₃ libre); los óleum mayores del 65 % de SO₃ libre son preparados por destilación de óleum al 20 % .

El proceso de contacto tiene una eficiencia de conversión de 96 - 98 % . Sin embargo, las plantas bien diseñadas pueden desprender varias toneladas de dióxido de azufre a la atmósfera a través de las chimeneas.

Las concentraciones mayores a 0.25 ppm de SO_2 son dañinas para las plantas. Cabe mencionar que la concentración máxima permisible recomendada es de 1 ppm en la atmósfera. Por esto han sido forzados los fabricantes a tomar medidas para reducir la contaminación producida por los gases de escape.

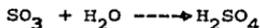
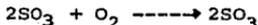
Un método para reducir la concentración de dióxido de azufre en los gases de escape y aumentar los rendimientos es conocido con el nombre de doble catálisis. En éste, se adiciona una torre de absorción antes de la última etapa del convertidor para eliminar el trióxido de azufre formado a partir del dióxido de azufre. El trióxido de azufre eliminado cambia el equilibrio de la reacción. Así prácticamente todo el dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre.

Con este diseño es posible un rendimiento del 99.7 a 99.9 % para el dióxido de azufre, con un contenido de dióxido de azufre de 100 a 350 ppm en los gases de salida. Sin este interpaso, el gas saliente tiene más de 200 ppm de dióxido de azufre.

1.2.3 Proceso de las cámaras de plomo :

El diagrama de flujo de este proceso así como sus reacciones se indican en la fig.1.2 .

El principio es que el dióxido de azufre purificado se oxida y se hidrata para producir ácido sulfúrico con la ayuda de gases nitrosos que actúan como catalizadores.



Los gases salientes del horno de combustión contienen de 7 a 9% de dióxido de azufre y de 9 a 12% de oxígeno. Estos gases calientes (425 a 600°C) son introducidos por la parte de abajo de una torre empacada (torre de Glover), donde se hace pasar a contracorriente ácido sulfúrico frío de 60°Bé (77.7 % de H₂SO₄) cargado con vapores nitrosos (N₂, NO, NO₂, N₂O₃) procedentes de la torre de Gay-Lussac (también empacada).

El ácido sulfúrico saliente de la torre de Glover (100-140°C) es enfriado, parte es nuevamente usado en la torre de Gay-Lussac y el restante es enviado al almacén. Parte del dióxido de azufre (10%) es oxidado cerca del domo de la torre de Glover, el restante arrastra los vapores nitrosos (generados por una unidad de oxidación de amoníaco, ver ácido nítrico) formando así una mezcla de SO₂, SO₃, N₂, O₂, NO, NO₂, N₂O₃ y vapor; esta mezcla es llevada a las cámaras de plomo que son espacios de reacción revestidos con planchas de plomo como protección contra la corrosión. Aquí la mayor parte del dióxido de azufre es oxidado a trióxido de azufre e hidratado a ácido sulfúrico por la introducción de agua rociada en la parte superior de las cámaras. El ácido formado se condensa por las paredes de las cámaras y es llamado ácido de cámaras (62 a 68% H₂SO₄) , Este ácido es bombeado al domo de la torre de Glover para centrarlo y remover el óxido de nitrógeno .

PROCESO DE LAS CAMARAS

14

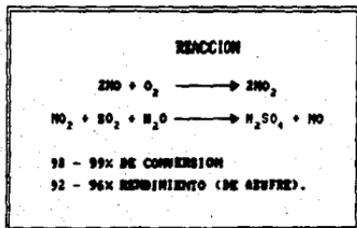
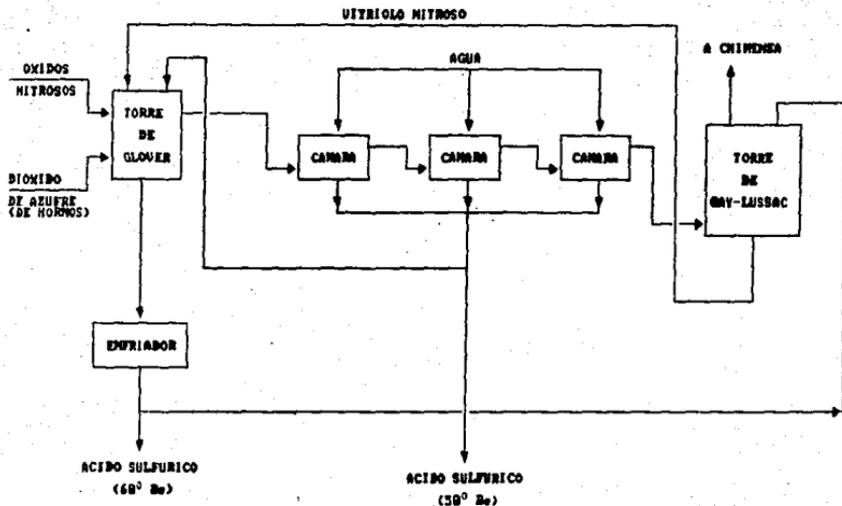


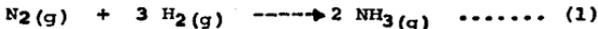
FIGURA 1.2

Estos gases son conducidos al fondo de la torre de Gay-Lussac, donde por el paso a contracorriente de ácido sulfúrico frío - (35 a 40°C), procedente de la torre de Glover se forma en el fondo de la torre (Gay-Lussac) el vitriolo nitroso que contiene de 1 a 2.5% de N_2O_3 por peso; éste es bombeado al domo de la torre de Glover completándose así el ciclo del proceso. Los gases salientes de la torre de Gay-Lussac son llevados a una chi mena y descargados a la atmósfera.

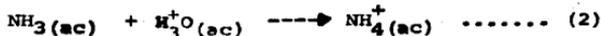
1.3 Amoníaco .

1.3.1 Antecedentes

Para aumentar las cosechas se ha añadido nitrógeno a la tierra durante mil años. La única forma de hacerlo hasta hace cien años era agregando "nitrógeno orgánico" (estiercol). El nitrato sódico se empezó a usar en los Estados Unidos y Europa Occidental a fines del siglo XIX y se importaba de Chile. Fritz Haber, en 1908 demostró en Alemania que el nitrógeno atmosférico podía ser fijado haciéndolo reaccionar con hidrógeno para dar amoníaco. La reacción de Haber es:



Por otro lado, se buscaba convertir el amoníaco en ácido nítrico que es un componente básico para la fabricación de explosivos. Así fue que las investigaciones de Haber fueron patrocinadas por los industriales alemanes de la época. La mayor parte de su investigación se encaminó a encontrar un catalizador que permitiera que la reacción (1) fuera a una velocidad razonable sin tener que alcanzar temperaturas elevadas. El método de Haber actualmente es la principal fuente de fijación de nitrógeno y la mayor parte de producción de amoníaco se destina para la fabricación de fertilizantes, sin embargo, no es conveniente utilizar el amoníaco directamente como fertilizante, por lo que se convierte a compuestos que tienen el ión NH_4^+ . Esto se logra agregando el amoníaco a una disolución acuosa acidulada.



Si el ácido utilizado es el ácido sulfúrico, el compuesto que

se obtiene es el sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y con el ácido nítrico el nitrato. El amoniaco en una menor cantidad es utilizado como refrigerante en los congeladores industriales; también se usa a nivel doméstico para la limpieza en una solución concentrada de NH_3 en agua. El amoniaco en México se considera un petroquímico básico ya que el hidrógeno necesario para la reacción de Haber (1) se obtiene del gas natural siendo el único costo de materia prima en su producción. Sin embargo, el precio del amoniaco se incrementó fuertemente por la fluctuación de los precios del petróleo y consecuentemente los precios de los fertilizantes obtenidos a partir del amoniaco. Este hecho ha repercutido en los países subdesarrollados ya que éstos requieren fertilizantes baratos. Hasta hoy se han planteado dos posibles soluciones: encontrar una fuente de suministro de hidrógeno barata o investigar otra ruta de fijación de nitrógeno. Así pues, en un futuro cercano tal vez el amoniaco ya no se considere un petroquímico.

1.3.2 Descripción del proceso

La reacción de Haber se lleva a cabo catalíticamente a altas presiones y temperaturas. La fuente del nitrógeno es el aire ya sea por licuefacción, reacción o combustión del oxígeno en el aire con hidrógeno. El hidrógeno se obtiene de diversas fuentes como el gas de agua, gas de horno de coque, gas natural, aceites combustibles, reformación catalítica de gases y la electrólisis de agua o salmuera. Desde la segunda guerra mundial la fuente principal del hidrógeno ha sido el gas natural; por esto el proceso descrito es con gas natural. El diagrama del proceso se muestra en la figura 1.3. El gas natural es precalentado y pasado sobre un catalizador de bauxita con el objeto de remover el azufre presente y así poder tratarlo con vapor de agua en una reformadora donde se

AMONIACO POR SINTESIS CATALITICA DE NITROGENO E HIDROGENO

18

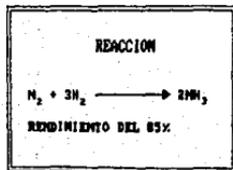
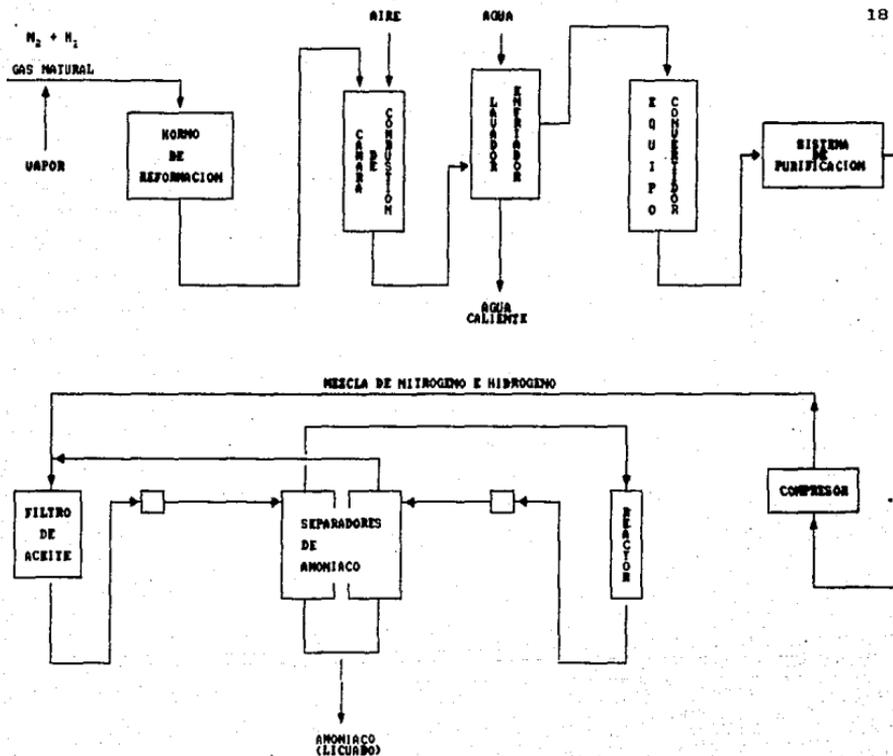


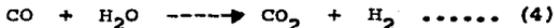
FIGURA 1.3

lleva a cabo la siguiente reacción:



La conversión de metano a monóxido de carbono e hidrógeno es del 70 % con el uso de un catalizador de níquel en la reformadora. El gas parcialmente reformado es conducido a un horno de combustión donde se mezcla nitrógeno e hidrógeno en una proporción 1:3 molar; esto se logra con la adición de aire al horno. Estas proporciones son las requeridas para obtener un mejor rendimiento en la reacción.

La cámara de combustión también contiene un catalizador de níquel para lograr que la reacción de reformación (3) se complete a la unidad de conversión. La temperatura alcanzada por la reacción de los gases es de 925 °C. El gas saliente de la reformadora es enfriado a 425 °C por medio de agua y es alimentado a un equipo convertidor el cual contiene un catalizador de óxido de hierro; la reacción que se lleva a cabo en el convertidor es:



Este equipo logra que la concentración del monóxido de carbono sea menor al 1%.

El gas saliente del equipo convertidor es enfriado y comprimido a 200 PSIA (13.6 atm) y conducido a un sistema de purificación, donde el dióxido de carbono es eliminado por absorción. Algunos de los absorbentes comúnmente usados son: monoetanolamina, carbonato de sodio, sulfinol (sulfano, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2$) y carbonato de propileno. Finalmente el gas es purificado de monóxido de carbono y dióxido de carbono a menos de 10 ppm. Así el gas purificado (mezcla de nitrógeno e hidrógeno 1:3) está listo para ser comprimido a la presión de reacción y ser alimentado al reactor.

La presión generalmente es alrededor de 4410 PSIA (300 atm), pero el rango de presiones es amplio, de 1911 a 9555 PSIA - (130 a 650 atm). El gas comprimido se filtra para eliminar aceites a la entrada del reactor y se une a una corriente de gas de recirculación de los separadores de amoniaco, que con tiene nitrógeno e hidrógeno sin reaccionar.

La temperatura de los gases alimentados al reactor son de - 400 a 600 °C, con un promedio de 475°C; esto se logra por medio de intercambiadores de calor internos. El reactor contiene un catalizador de óxido de hierro, con pequeñas cantidades de potasio, calcio, aluminio y óxidos de magnesio.

Los gases que salen del reactor son enfriados de -10 a -20°C y algo del amoniaco es licuado. Para prevenir la acumulación de gases inertes como el argón, parte del gas es purgado y éste puede ser utilizado como combustible. El gas remanente es recomprimido y reciclado. La conversión es del 20 al 22 % por paso (aproximadamente) y la conversión global con recirculación es aproximadamente del 85 al 90 % .

Cabe mencionar que existen variantes al proceso basado en la reacción de Haber para la manufactura del amoniaco; sin embargo, difieren en detalles tales como; fuentes de hidrógeno y nitrógeno, diseño de la conversión del amoniaco, las temperaturas y presiones de operación usadas. Las firmas de construcción y licencias de Ingeniería describen eficazmente estas diferencias.

Las presiones de operación generalmente se encuentran en el rango de 2205 a 8820 PSIA (150 a 600 atm). La presión óptima, que es la comprendida dentro de la mejor velocidad de reacción y equilibrio, es de 2940 PSIA (200 atm) ; pero las condiciones locales provocan que ésta pueda fluctuar.

1.4 Acido nítrico

1.4.1 Antecedentes

Desde la Edad Media el ácido nítrico era conocido con el nombre de agua fortis. Hacia el año 1100 se obtenía calentando el nitrato de potasio con sulfato de cobre. En 1785 Caven - dish lo sintetizó. Después empezó a fabricarse por medio del tratamiento del nitrato de sodio con ácido sulfúrico; este método es ahora obsoleto. Actualmente el proceso usado para la fabricación del ácido nítrico es por medio de la oxidación catalítica de amoníaco y los óxidos resultantes son disueltos en agua. Se ha tenido en cuenta procesos para obtener el ácido nítrico directamente del nitrógeno atmosférico pero no han tenido éxito comercial. Un ejemplo es el proceso Berke - land-Edye, en el cual el aire se pasa a través de un arco eléctrico con el objeto de que el nitrógeno y el oxígeno del aire se combinen para dar óxido de nitrógeno. Otro proceso térmico es el de Wisconsin, donde el aire se calienta a una temperatura de 2225°C para obtener el óxido de nitrógeno el cual se enfría rápidamente y después se absorbe en agua este proceso tampoco tuvo éxito comercial, aunque operaba en una zona donde la energía eléctrica era muy barata aunque los costos de operación resultaran elevados. Se continúa investigando otras rutas para obtener ácido nítrico; algunas incluyen la irradiación de aire comprimido en un reactor nuclear y la formación de óxido de nitrógeno en generadores magnetohidrodinámicos. Estos procesos pueden ser de interés en el futuro.

La demanda de ácido nítrico está estrechamente ligada a la industria de fertilizantes, por lo cual hay oscilaciones en la demanda. Aunque la tendencia en la producción de fertilizantes tiende a crecer, la demanda del nitrato de amonio, que es la mayor aplicación del ácido nítrico, no es seguro que siga esta misma tendencia; esto se debe a que las alternativas de fuentes de nitrógeno como son urea y anhídridos de amoníaco, pueden llegar a ser más económicas; sin embargo, -

el ácido nítrico puede ser materia prima para nuevos fertilizantes tales como fosfatos nítricos, nitrato de fosfato de amonio y nitratos de sulfato de amonio. También se usa el ácido nítrico en reacciones de oxidación y nitración, aunque representa un pequeño consumo.

1.4.2 Descripción del proceso

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 1.4. Primero el aire es comprimido a una presión de 100 PSIA (6.8 atm) después es filtrado y con un intercambiador de calor es precalentado a una temperatura alrededor de 300°C. Este aire es mezclado con amoniaco anhidro previamente vaporizado. La mezcla principalmente contiene un catalizador de platino-rodio (2-10% rodio). La aleación platino-rodio forma un fino tamiz metálico el cual tiene 80 hilos por pulgada de malla y un diámetro de hilo de 75m; éste tamiz consta de 10 a 30 mallas. Así la mezcla gaseosa viaja atravesando las mallas del tamiz. La temperatura del catalizador (tamiz) es alrededor de 75°C y la presión es de 100 PSIA (6.8 atm). El tiempo de contacto es aproximadamente de 3×10^{-4} segundos. La reacción en el reactor es la oxidación del amoniaco con aire para producir óxido nítrico (NO) :



La mezcla gaseosa saliente del reactor es parcialmente enfriada por medio de un intercambiador de calor y después enfriada con agua. La mezcla gaseosa fría es introducida dentro de una torre de absorción de acero inoxidable, donde más aire es adicionado para oxidar el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno.

PROCESO OXIDACION DE AMONIACO

23

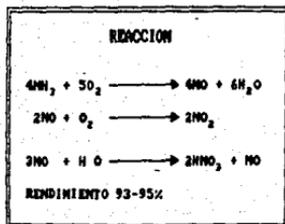
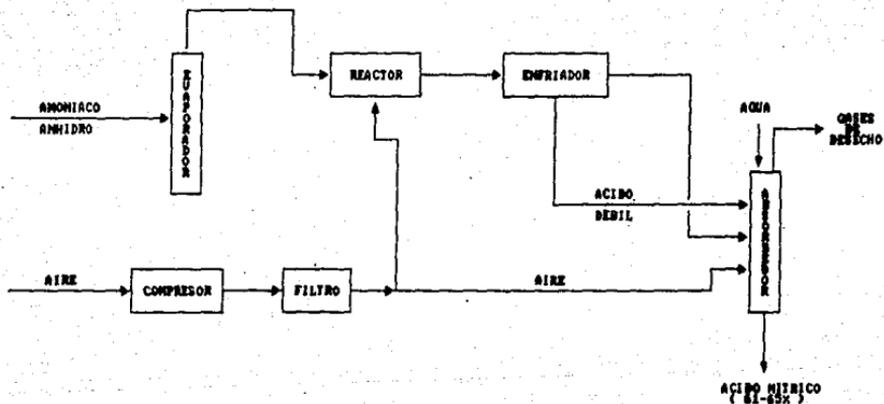


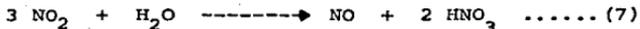
FIGURA 1.4



La reacción (6) ocurre en la torre de absorción, la cual es enfriada externamente por medio de agua, ya que el equilibrio de la reacción es favorecido a bajas temperaturas. También se adiciona agua en pequeñas cantidades a la torre de absorción, con el objeto de lavar parcialmente los gases y para hidratar el dióxido de nitrógeno.

Una manera de recuperar energía de éste proceso es calentando el gas del domo de la torre en un intercambiador de calor y - después expandirlo en un compresor de recuperación de energía antes de ser expulsado a la atmósfera.

En el fondo de la torre de absorción se produce ácido nítrico del 61 - 65 % por la reacción de hidratación del dióxido de - nitrógeno.



Para mejorar su concentración por arriba del 63% (lo que no - se indica en el diagrama), se utilizan productos capaces de ligar agua como el ácido sulfúrico. Una destilación simple - del ácido nítrico solamente puede alcanzar una concentración del 63% por la formación del azeótropo con agua.

El ácido nítrico y el ácido sulfúrico (Sp gr 1.84) son alimen tados a una torre de destilación. El agua captada por el ácido sulfúrico se refleja en un desprendimiento de calor, el cual es aprovechado para la destilación. El vapor del domo de la - torre de destilación contiene ácido nítrico al 90% o más, el cual puede ser utilizado como tal para la fabricación de ferti lizantes fosfatados o reconcentrado. El ácido sulfúrico del - fondo de la torre de destilación se reconcentra evaporándole - el agua.

Existen otros procesos para concentrar el ácido nítrico - alrededor del 100% ; por ejemplo utilizando el nitrato de - magnesio como agente secante. El carbonato de magnesio es tratado con ácido nítrico para producir nitrato de magnesio éste es alimentado con el ácido nítrico a una torre donde - el nitrato de magnesio capta el agua; después, el nitrato de magnesio es deshidratado en un concentrador y reciclado al proceso.

Otra técnica procesa directamente los gases de la unidad de amoniaco, esto es, se secan y posteriormente se oxidan para dar tetróxido de nitrógeno; así, la mezcla de ácido diluido, tetróxido de nitrógeno y aire es calentada a 70 °C y una - presión de 735 PSIA (50 atm) durante cuatro horas para - producir ácido nítrico del 98 a 99% .

Los procesos para la fabricación del ácido nítrico pueden, - en general, ser descritos en términos de altas presiones de operación de 118 a 147 PSIA (8 a 10 atm), en bajas presio - nes o atmosféricas y mediana presión de operación (3 a 5 - atm). La ventaja de las plantas que operan a altas presio - nes es el bajo costo de inversión. Esto se debe a que al in - crementarse la concentración del ácido se obtiene también - un incremento de 50 veces en la velocidad de reacción, lo - que trae como consecuencia un gran decrecimiento de volúmen en los equipos usados, tales como las torres para la oxida - ción y absorción. Por esto se reducen los costos de inver - sión inicial de la planta hasta en un 50%. Las desventajas de las plantas que operan con altas presiones son principal - mente las grandes pérdidas del catalizador y bajas eficien - cias de oxidación.

Los sistemas a baja presión tienen mejores eficiencias en - la conversión de amoniaco y menores pérdidas del cataliza - dor, por esto son preferidas cuando los costos del amoniaco son altos.

1.5 Acido clorhídrico

1.5.1 Antecedentes

En el siglo XV, Basilio Valentin fue el primero que preparó el ácido clorhídrico por destilación de sal común con vi - triolo de hierro. Su producción industrial empieza cuando se descubrió el proceso Leblanc para el carbonato sódico, éste proceso fue de los primeros de la industria química. El ácido clorhídrico era obtenido en la primera etapa junto con sulfato de sodio.

La reacción era entre la sal común y el ácido sulfúrico:



Aunque el proceso de Leblanc ha sido desplazado por el procedimiento Solvay para producir carbonato sódico, todavía tiene importancia industrial la reacción de la primera etapa (8). Anteriormente el ácido clorhídrico como subproducto era simplemente expulsado a la atmósfera, pero cuando se reglamentó prohibirlo se buscó una manera de aprovecharlo. Los métodos de obtención del ácido clorhídrico son:

- * Proceso de sal (reacción entre NaCl y H₂SO₄)
- * Proceso cloro-hidrógeno
- * Proceso Hargraves
- * Como subproducto de reacciones de cloración de productos orgánicos.

Este último método de obtención representa el 50% de la producción en México de ácido clorhídrico, porcentaje que tiende a aumentar. El otro 50% se obtiene principalmente apar - tir del proceso cloro-hidrógeno. Es por esto que la demanda de ácido clorhídrico depende en gran medida del mercado de sus derivados (petroquímicos) aunque es un producto químico con una multitud de usos; su principal es la obtención del cloruro de vinilo. En E.U.A. el ácido clorhídrico es producido principalmente como un coproducto de otros procesos, representando así en 1973, el 91% de la producción total en ese país.

PROCESO POR EL METODO DE SAL
(REACCION ENTRE CLORURO DE SODIO Y ACIDO SULFURICO)

27

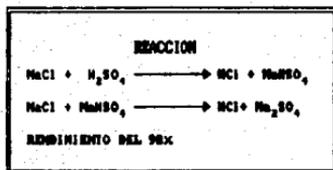
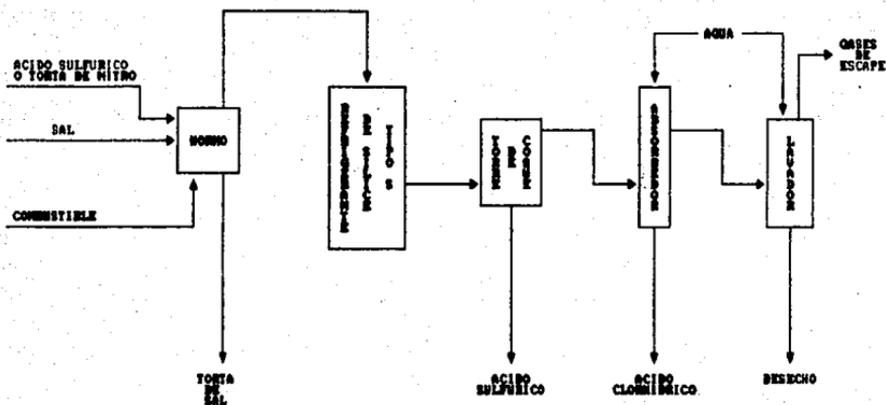
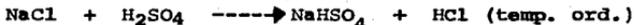


FIGURA 1.5

1.5.2 Descripción del proceso de sal

En la figura 1.5 se muestra el diagrama de flujo del proceso de sal. Un horno equipado con un agitador (horno de Mannheim) se carga con sal y ácido sulfúrico (60°Bé) o sal y una cantidad equivalente de torta de nitro (sulfato ácido); la masa se calienta abajo de la temperatura de fusión (843°C) ya que el producto fundido no es vendible. La reacción es:



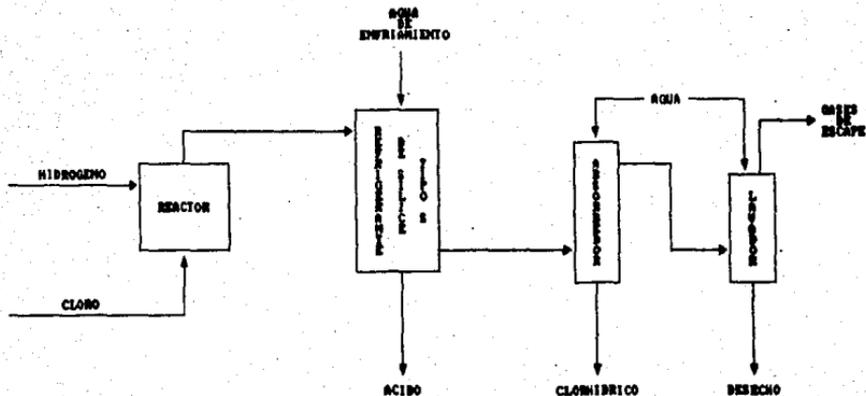
El sulfato de sodio (torta de sal) es descargado por la periferia del horno y los gases de combustión salen del horno a una temperatura aproximada de 840°C; estos gases contienen cloruro de hidrógeno (aproximadamente al 30%), y son enfriados a una temperatura de 30°C por medio de un refrigerante tipo S de sílice. Los gases enfriados son conducidos a una torre empacada de coque con el objeto de eliminar la niebla de ácido sulfúrico y algunas partículas sólidas presentes. Posteriormente el gas es conducido a una serie de absorbedores Tyler tipo S de sílice, donde por medio de agua el cloruro de hidrógeno es absorbido para producir ácido clorhídrico. Los gases de escape del absorbedor se lavan previamente con agua antes de descargarlos a la atmósfera.

1.5.3 Descripción del proceso cloro-hidrógeno

En la figura 1.6 se muestra el diagrama de flujo del proceso cloro-hidrógeno. El cloruro de hidrógeno se produce al reaccionar cloro con un ligero exceso de hidrógeno:



PROCESO POR EL METODO DE CLORO - HIDROGENO (QUEMANDO CLORO Y HIDROGENO).



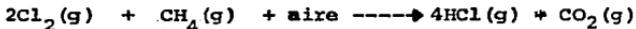
REACCION



RENDIMIENTO DEL 98 - 99%

Esto se hace en diversos tipos de quemadores como son los de sílice, cerámica y grafito. También existe el quemador de acero con una camisa de refrigeración a base de agua, con el inconveniente que no puede ser usado para gases húmedos dado lo corrosivo del cloruro de hidrógeno en atmósferas húmedas. Los gases quemados producen cloruro de hidrógeno muy puro el cual es tratado por un sistema similar al descrito en el proceso de sal, salvo que la torre purificadora se omite; cuando la concentración del cloruro de hidrógeno es aproximada al 100% el lavador también puede eliminarse. Así, un ácido de 22°Bé sale del fondo del enfriador (refrigerante) y un ácido de 18°Bé sale del fondo del absorbedor. La concentración del cloruro de hidrógeno obtenido por los gases quemados generalmente dependen del grado de cloro utilizado: si la concentración de cloro en el gas del producto es de 0.03% ó menos se puede obtener cloruro de hidrógeno en una concentración hasta del 98.5%, cuando la concentración de cloro es de 0.1% se puede alcanzar una concentración de cloruro de hidrógeno del 99 a 95%. Por lo general los fabricantes prefieren usar cloro al 100% con el cual el cloruro de hidrógeno producido puede alcanzar a lo más el 90%, esto se debe a que el 5-10% es el exceso de hidrógeno utilizado.

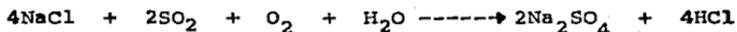
También el ácido clorhídrico puede ser producido quemando cloro y metano ó gas de agua, por la siguiente reacción



El sistema para recuperar el cloruro de hidrógeno es casi el mismo que el usado en el proceso cloro-hidrógeno.

1.5.4 Descripción del proceso Hargreaves

En el proceso Hargreaves se obtiene como producto ácido clorhídrico y sulfato de sodio (torta de sal) mediante la reacción predominante:



En una serie de cámaras verticales las cuales contienen briquetas de sal sobre falsos fondos perforados se hace pasar una mezcla húmeda de dióxido de azufre-aire; conteniendo también algo de trióxido de azufre sobre las cámaras. El paso del gas por las cámaras es a contra corriente con respecto a la sal, es decir, las cámaras están conectadas de tal forma que el gas de dióxido de azufre fresco (concentrado) entra a la cámara que con tiene la sal próxima a desalojarse (sal gastada); el dióxido de azufre poco concentrado se pone en contacto con la sal fresca (recientemente adicionada al circuito) La temperatura decrece a 1000°F en el extremo de la sal gastada a 800°F en el extremo de la sal fresca. Así el cloruro de hidrógeno (7 a 12%) contenido en los gases salientes del circuito son recuperados por métodos con vencionales.

1.5.5 Acido clorhídrico obtenido como subproducto

El ácido clorhídrico como subproducto es la fuente prin cipal de obtención de éste ácido, lo que se debe a la gran escala de síntesis orgánicas. Por ejemplo, en la cl oración de benceno para producir clorobenceno, los ga ses producidos en ésta son purificados; eliminando el ex ceso de cloro y constituyentes orgánicos volátiles para posteriormente ser absorbidos por métodos con vencionales.

1.6 Cloro

1.6.1 Antecedentes

El cloro fue descubierto por Shceele en 1774 mediante la oxidación del ácido clorhídrico, y fue estudiado en 1809 por Gay-Lussac, Thénard y Davy. En 1810 se asignó el nombre de "clorin" del griego "cloros" "verdoso" "amarilloverdoso" y "verde amarillo" en alusión al color del gas, del que se deduce su actual nombre. En 1799 se concedió la primera patente del cloro como agente blanqueador pero tuvo poca importancia industrial hasta mediados del siglo XIX. Su fabricación industrial empieza con los procesos Weldon y Deacon, que utilizaban cloro de hidrógeno. En el proceso Deacon se efectuaba la oxidación con un catalizador de cloruro cúprico, la reacción era:



El gas obtenido de ambos procesos contenía gases del aire, pero servía para producir hipoclorito de calcio, que era el principal medio para transportar el cloro. Estos procesos son ahora obsoletos. Hasta fines del siglo XIX el cloro tuvo una gran importancia industrial debido al perfeccionamiento de los generadores de corriente eléctrica continua, los que propiciaron la posibilidad económica de fabricar cloro por el método electrolítico, el cual es el principal método de obtención (ver NaOH). Otros procesos menos importantes son:

- * Proceso de cloruro de potasio y ácido nítrico.
- * Proceso Kel - Chlor (por cloruro de hidrógeno y aire).

1.6.2 Descripción del proceso de cloruro de potasio y ácido nítrico.

En este proceso, al tratar cloruro de potasio con ácido nítrico se tiene como productos cloruro de nitrosilo, cloro y nitrato de potasio. En la figura 1.7 se muestra el diagrama de flujo del proceso. La reacción se lleva a cabo en una torre donde es cargado el cloruro de potasio mezclado con ácido nítrico (63 a 66%) en una proporción de 1:1.7-1.9. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 75 a 125°C a presión atmosférica. Así se produce una mezcla de cloruro de nitrosilo y cloro en una proporción de 2:1 esta mezcla gaseosa es llevada a una columna de secado donde se pasa a contracorriente ácido nítrico (63 a 66%) a una temperatura de -10 a 0°C. Estos gases están lo suficientemente secos para ser manejados en equipos resistentes a la corrosión. Los gases salientes de la torre de secado son conducidos a un condensador-recopilador de aleación acero-cromo, donde son licuados y enfriados por medio de salmuera a una temperatura de -15 a -20°C. El líquido condensado es alimentado a una columna de separación, donde el cloro gaseoso sale por el domo y el nitrosilo por los fondos. Este cloruro de nitrosilo (líquido) es vaporizado y calentado con la adición de oxígeno a una temperatura de 100 a 200°C, y conducido a un equipo oxidador, donde el cloruro de nitrosilo es convertido a dióxido de nitrógeno y cloro a una temperatura de 200 a 400°C. Posteriormente los gases salientes del equipo oxidador son enfriados en un intercambiador de calor a una temperatura de 25 a -35°C y por medio de salmuera a una temperatura de -10 a -20°C, la mezcla es licuada. El líquido resultante es fraccionado a una temperatura de 15 a 60°C, el cloro sale por el domo y el tetróxido de nitrógeno por los fondos; el tetróxido de nitrógeno puede ser convertido, si así se desea, por métodos convencionales, a ácido nítrico.

En los inicios de este proceso se partía de cloruro de sodio como materia prima, obteniéndose como coproducto el nitrato de sodio. Pero este resultado antieconómico. Los procesos análogos con sales de potasio tienen como coproducto el nitrato de potasio -

PROCESO DE CLORURO DE POTASIO Y ACIDO NITRICO 34

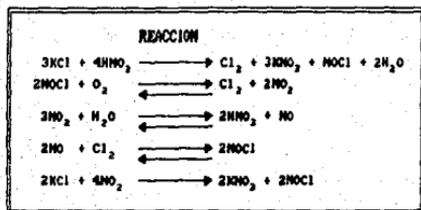
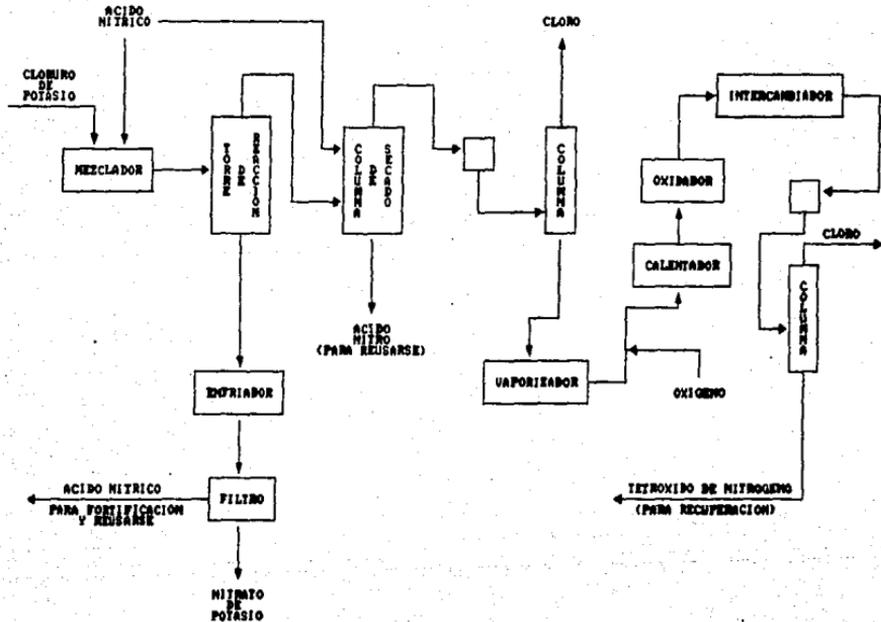


FIGURA 1.7

el cual es un fertilizante especial para tabaco y otras cosechas las cuales no toleran el contenido de cloro, siendo atractivo el uso de sales de potasio como fuentes de potasa.

1.6.3 Descripción del proceso Kel-Chlor.

Se han hecho muchos esfuerzos por recuperar el cloro del cloruro de hidrógeno obtenido de las cloraciones orgánicas. Uno de los procesos que más prometen es la oxidación del cloruro de hidrógeno por una serie de etapas análogas al método de cloruro de potasio. En la figura 1.8 se muestra el diagrama de flujo del proceso Kel-Chlor.

En una torre agotadora, una solución de ácido sulfúrico nítrico (HNO_3) en ácido sulfúrico diluido es tratado a contracorriente con vapor de cloruro de hidrógeno y oxígeno. El ácido sulfúrico saliente de la torre se destila súbitamente con el objeto de eliminar algo de agua y poder ser reusado en una torre absorbidora del proceso. Del domo de la torre agotadora sale una mezcla gaseosa de cloruro de hidrógeno, oxígeno y cloruro nítrico, esta mezcla es conducida a una primera etapa de oxidación donde la temperatura de esta etapa es la suficiente para disociar al cloruro nítrico. Y así el oxígeno reacciona con el óxido nítrico para producir dióxido de nitrógeno; esta reacción ocurre a una presión de 147 a 220 PSIA (10 a 15 atm), así los compuestos nitrosos funcionan como un catalizador.

Los gases salientes de la primera etapa de oxidación pasan a una segunda etapa de oxidación, donde se ponen en contacto con un líquido de la zona de destilación súbita; ahí ocurren diversas reacciones, siendo una la inversa de la que ocurre en el agotador. En esta segunda etapa de oxidación el cloruro de hidrógeno es ampliamente oxidado a cloro. Los gases salientes de esta última etapa son llevados a una torre de absorción, donde el ácido sulfúrico reciclado es introducido con el objeto de eliminar los vapores producidos en la reacción. El cloro que sale de la torre contiene pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno y trazas de compuestos nitrados, pero puede ser utilizado para muchos usos o ser purificado posteriormente.

PROCESO KEL - CHLOR

36

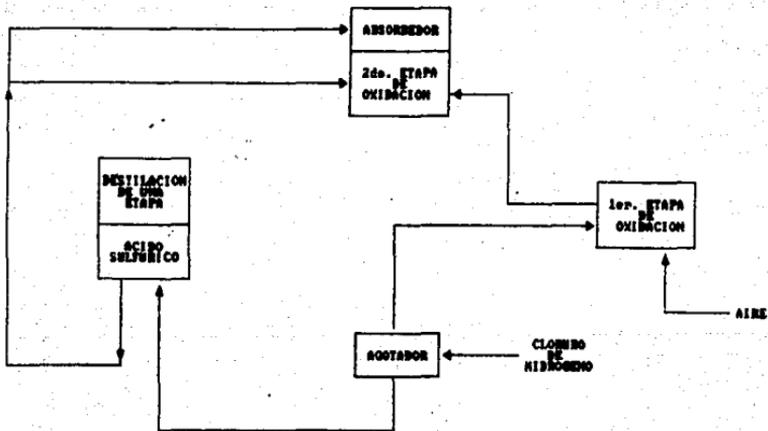


FIGURA 1.8

1.7 Hidróxido de sodio

1.7.1 Antecedentes

Generalmente en todo país en desarrollo ocurre que una de las primeras industrias en establecerse es la de sosa cáustica. Es un producto químico básico de uso muy general y de mercado fácil; las importaciones del producto en países poco industrializados constituye una importante fuga de divisas. Así, las plantas de sosa cáustica han sido establecidas en casi todos los países.

El hidróxido de sodio es fabricado por dos procesos, el cal-sosa y el electrolítico.

En el proceso cal-sosa, la cal apagada, Ca(OH)_2 , se hace reaccionar con carbonato de sodio o sosa anhidra (Na_2CO_3) para producir hidróxido de sodio y carbonato de calcio como precipitado; la reacción de caustificación es:



Este proceso era utilizado por la compañía Sosa Texcoco, donde las aguas salitrosas del lago de Texcoco tienen un alto contenido de tequesquite, es decir, un producto alcalino con elevado porcentaje de carbonato de sodio y cloruro de sodio; a partir de éste se producían soluciones acuosas al 50% de hidróxido de sodio de baja calidad.

En el proceso electrolítico se tiene un diseño especial de celdas en el que se hace pasar directamente corriente a una solución de cloruro de sodio (salmuera), produciéndose así soluciones de hidróxido de sodio, cloro e hidrógeno.

Las condiciones de cada país fijan el proceso más económico a usar. Sin embargo, frecuentemente una fuerte proporción de la producción es mediante el proceso electrolítico.

1.7.2 Descripción del proceso electrolítico de sal

El principio del proceso parte de una solución de sodio a la que se le hace pasar una corriente eléctrica en un diseño especial de celdas; la salmuera es descompuesta por el paso de la corriente, formando hidrógeno e hidróxido de sodio en el cátodo y cloro en el ánodo.

El diagrama de flujo del proceso electrolítico de sal se muestra en la figura 1.9

Se usan dos clases de celdas: la de diafragma y la de mercurio. De cada una existen muchos tipos, por ejemplo: las celdas de diafragma incluye la Hooker, Diamond, Vorce, Allen-Morre y Nelson. Estas celdas contienen un diafragma de asbesto que separa el ánodo de grafito o metálico del cátodo que por lo general son parrillas de hierro. Así pues el cloro se forma por el paso de la salmuera en el compartimiento anódico de la celda. El diafragma poroso tiene la función de permitir el paso de los iones; en el compartimiento catódico se forma el hidróxido de sodio e hidrógeno. Las celdas de mercurio incluyen los tipos I. C. I Wyandotte, Donora, Unde, Krebs y Down; en general éstas celdas están formadas por varios electrodos de grafito y el cátodo lo forma mercurio que está en la base de la celda. La celda no tiene diafragma; el sodio metálico forma una amalgama con el mercurio la cual posteriormente es descompuesta con agua para producir hidróxido de sodio muy puro al 50% e hidrógeno. El cloro es separado en los ánodos de grafito

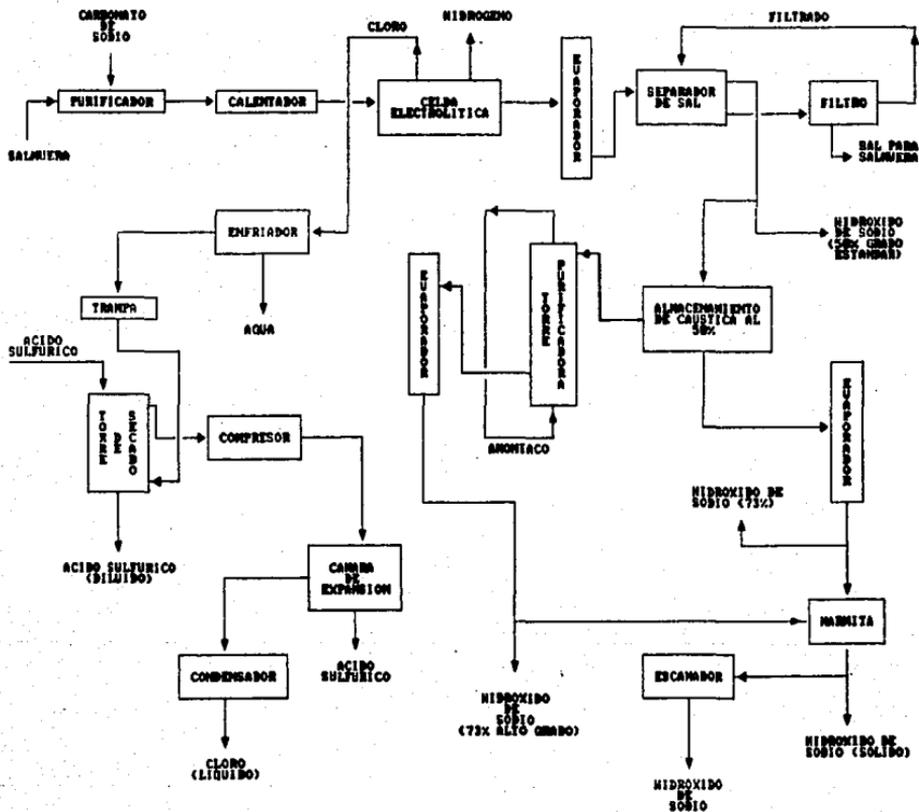


Cuando se trabaja con una celda de mercurio la solución alimentada de cloruro de sodio al 26% (salmuera) es reducida solo al 22%, pero la salmuera es reciclada. Para esto, la salmuera gastada es acidificada con ácido clorhídrico a un PH=3, -desgasificada bajo vacío y rociada en una torre con una contracorriente de aire. La salmuera gastada debe ser desclorada.

Esto se logra con la adición de bisulfato de sodio -destruyendo así las trazas de cloro e iones clorados. Posteriormente la salmuera es neutralizada con sosa cáustica y restaurada con sal. Si la salmuera contiene iones de --

ELECTROLISIS DE SAL

39



REACCION



95 A 97% EFICIENCIA DE CORRIENTE.

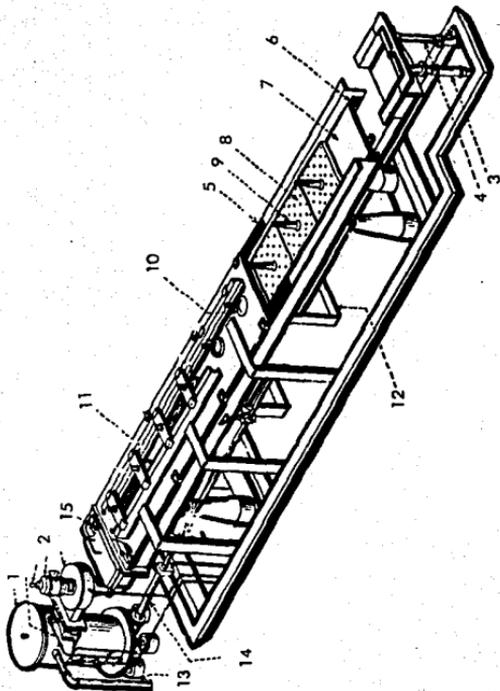
FIGURA 1.9

sulfato, metales pesados, magnesio y calcio estos pueden ser eliminados con la adición de carbonato de bario y sodio, resultando un precipitado que es eliminado por filtración. La característica más sobresaliente de las celdas de mercurio es la solución de sosa cáustica de alto grado y concentración (50%) que puede ser producida; esta sosa puede ser utilizada sin ninguna purificación posterior, por ejemplo, en la industria del rayón. Sin embargo, existen peligros de contaminación de mercurio en el efluente al usar este clase de celdas; por esto los fabricantes se inclinan a usar celdas de diafragma, aunado a que ésta tiene un menor costo.

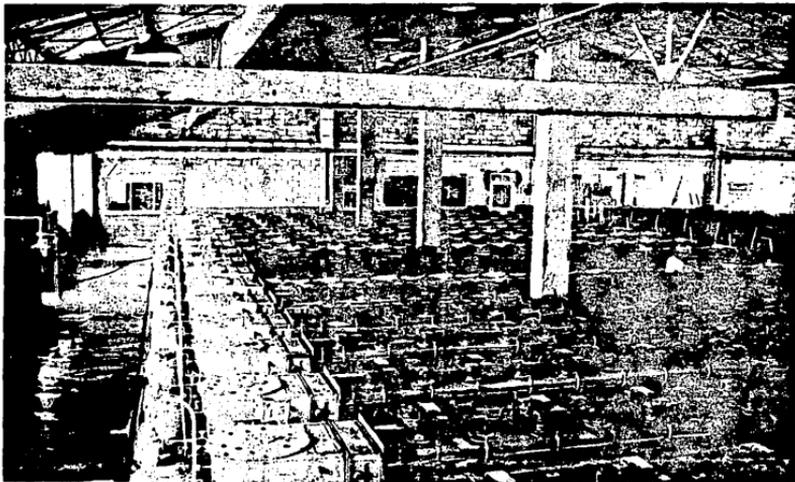
Cuando se trabaja con celdas de mercurio para la formación del electrolito se utiliza sal sólida. Cuando la celda es de diafragma se puede usar sal sólida, salmuera natural o agua de mar concentrada por evaporación o más recientemente por diálisis. En cualquiera de las celdas el electrolito necesario es una solución saturada de sal al 26%; ésta es calentada y purificada dentro de tanques de purificación, donde se eliminan los componentes de calcio y magnesio presentes en la salmuera, lo cual se logra por la adición de carbonato de sodio y algo de sosa cáustica. Si la salmuera contiene una alta concentración de sulfato éste puede ser eliminado con la adición de cloruro de bario. La etapa de purificación es necesaria para lograr un producto de alto grado y cuando se usa diafragma para reducir la obstrucción de éste. La salmuera purificada es neutralizada con ácido clorhídrico y recalentada antes de alimentarla a la celda para su electrólisis.

Cuando se trabaja con celdas de diafragma éstas descomponen la salmuera en un 50% y producen soluciones de sosa cáustica del 10 al 12%, pero estas soluciones contienen cloruro de sodio. Para producir una solución de sosa cáustica al 50% - las soluciones del 10 al 12% son cargadas en una línea de evaporadores de múltiple efecto de níquel o inconel (para evitar contaminaciones de hierro).

Los precipitados de la concentración de la sosa cáustica son filtrados y lavados para recuperar algo de sal, que es reciclada para completar la salmuera suministrada al proceso.



Celda de mercurio para producción de sosa cáustica de alta pureza (grado rayón). 1. Reactor de la amalgama con agua. 2. Bomba de la amalgama. 3. Salida del cloro. 4. Entrada de la solución de NaCl. 5. Empaque. 6. Fondo de la celda. 8. Electrodo de grafito. 9. Conexión eléctrica del electrodo. 10. Cubierta de la celda. 11. Conductor eléctrico (+). 12. Conductor eléctrico (-). 13. Salida del hidrógeno y la sosa cáustica. 14. Tubo de retorno del mercurio. 15. Salida de la solución de NaCl utilizada.



Fotografía de un conjunto de celdas de mercurio de la Planta Sosa de México, en Monterrey, N.L., México.

La solución de sosa cáustica al 50% obtenida contiene alrededor del 1% de cloruro de sodio, posteriormente esta sosa cáustica puede ser purificada o concentrada.

Existen diversos procesos de purificación cuando se trabaja con celdas de diafragma.

Algunas de las impurezas producidas son cloruro de sodio (1 al 2% base seca) cloruros de sodio (0.1 a 0.5% base seca) e hierro coloidal; el último puede ser eliminado con el tratamiento de carbonato de calcio al 1% en peso o por cloro, así la mezcla resultante es filtrada. Los cloruros y el cloruro de sodio pueden ser eliminados con una torre de difusión líquido - líquido donde se pasa a contracorriente una solución amoniacal del 70-90%, produciendo así sosa cáustica al 50% tan pura como la producida en las celdas de mercurio.

Otro método para reducir el contenido de sal es enfriando la solución a 20°C para cristalizar el cloruro de sodio.

Existen procesos que involucran ambas etapas de purificación y concentración. En uno de ellos, a la solución de sosa cáustica al 50% se le adiciona amoniaco para precipitar hidratos de hidróxido de sodio. También se pueden producir cristales anhidros de hidróxido de sodio por el tratamiento de sosa cáustica al 50% con amoniaco anhidro a contracorriente en un equipo a presión.

También el grado estándar de 50% de sosa cáustica puede ser cargada dentro de evaporadores de único efecto. Para producir sosa cáustica al 73% (otro estándar), la solución resultante es conducida a carros tanque (equipados con un serpentín de vapor) por medio de tubos encaquetados a una temperatura de 65°C para prevenir solidificaciones, o la solución de sosa cáustica del 70 a 75% es llevada a una marmita contruida de un fino grano especial de hierro colado donde la temperatura es llevada de 500 a 600°C; así, casi toda el agua es evaporada (el agua residual es menor al 1%). Por lo general la sosa caustica fundida es tratada con azufre para precipitar el hierro. El hidróxido de sodio producido puede ser vendido como sosa cáustica sólida en tambores de acero o puede ser llevado a un equipo para producir sosa cáustica en hojuelas o escamas. Esto depende de la pureza de la sosa.

Existen estándares de sosa cáustica anhidra los cuales contienen del 2 al 3% de impurezas, el hidróxido de sodio de alto

grado contiene menos del 1% de impurezas.

Cloro:

El cloro producido en los ánodos de las celdas contiene vapor de agua. Para eliminarlo, el gas caliente se enfría a una temperatura entre 12 a 14°C donde la mayor parte del agua se condensa y se reduce. Posteriormente el gas de cloro parcialmente seco es conducido a torres de secado donde se lava con ácido sulfúrico (Sp gr 1.84), para eliminar el agua remanente; de esta manera el cloro puede ser manejado en equipos de hierro y acero. Si no, la alta corrosión que produce el cloro en atmósferas húmedas haría necesario el uso de otros materiales - como vidrio, cerámica o tubos de PVC.

El gas seco es comprimido y el calor de compresión es eliminado por refrigeración de una etapa o múltiples etapas. De esta manera el gas es rápidamente licuado y conducido a tanques de almacenamiento o carros tanque.

El cloro líquido comercial tiene una pureza mayor al 99.5%; - si se requiere libre de material volátil la pureza es mayor - (99.9%). También puede ser licuado por el paso a contracorriente de cloro líquido en una columna de borboteadores. Existen pequeñas cantidades de hidrocarburos clorados en éste cuando se usan ánodos de grafito debido a la reacción.

Esto ha ocasionado el uso preferente de los ánodos metálicos que generalmente son de plata-platino o con revestimiento de titanio conocidos también como ánodos de dimensión estable. - (DSA), los cuales no causan tales impurezas en el producto. El hidrógeno producido puede ser combinado con cloro para -- producir cloruro de hidrógeno, comprimido para su venta, usado como reactivo en procesos de la planta o como combustible para quemadores.

CAPITULO II

PROPUESTA

Como ya se mencionó, la industria química inorgánica pesada se estudia muy poco en la carrera de Ingeniero Químico en la U.N.A.M., a pesar que en el plan de estudios vigente de la carrera se encuentra contemplado como objetivo general - en la asignatura de Química Inorgánica, siendo dicho objetivo el siguiente:

" Conocer diferentes tipos de industrias y procesos de obtención de compuestos inorgánicos de importancia - comercial "

Sin embargo debido a que el programa de esta asignatura es muy extenso, y este objetivo es el último de ellos difícilmente se cumple.

Cabe mencionar, por otra parte, que el estudio de la industria química orgánica pesada (Petroquímica) en la carrera se encuentra contemplado de manera general en la asignatura de Química Orgánica V ; y un estudio más profundo de sus procesos de obtención de compuestos de importancia comercial en la asignatura optativa de Procesos Petroquímicos.

Lamentablemente esto no sucede con el estudio de la industria química inorgánica dentro de la carrera, dado que si no se llega a estudiar en la asignatura de Química Inorgánica, que es muy frecuente, posteriormente no existe alguna asignatura tanto obligatoria u optativa dentro del plan de estudios vigente que se encargue del estudio de dicha industria. Siendo esto una de las deficiencias del plan de estudios actual.

Se podría proponer la creación e incorporación de una asignatura al plan de estudios que se encargase del estudio de la industria química inorgánica pesada. Sin embargo, esto representa una modificación al plan de estudios, que aunque sea pequeña, implica un problema complejo.

Anteriormente la elaboración de un plan de estudios era la simple selección de temas de los índices de ciertos libros correspondientes a varias materias relacionadas con las actividades profesionales del Ingeniero Químico.

Actualmente, la elaboración o modificación de un plan de -

estudios requiere de la consecución de una metodología, que en el caso de la U.N.A.M., se encuentra legislada por el Reglamento para la Modificación, Presentación y Aprobación de los Planes de Estudio; aprobado por el Consejo Universitario en su sesión del 11 de diciembre de 1985. Entre otras cosas implica la participación de diversos especialistas:

Educadores, Psicólogos y Sociólogos; igualmente se toma la opinión de hombres de negocios, profesores, profesionales y aún de los mismos alumnos, a través de encuestas especiales, mesas redondas y otros recursos. Teniendo además como otro inconveniente, que este proceso requiere de bastante tiempo.

Cabe mencionar que si se analizan los planes de estudio de la carrera que han tenido vigencia en diferentes épocas se puede observar que han evolucionado en su contenido (ver apéndice A). Esto con el propósito de preparar mejor al Ingeniero Químico. También se percibe que no es posible la existencia de un plan de estudios único, ya que el plan ha de responder fundamentalmente a las necesidades de cada época, es por esto que actualmente se está llevando a cabo en una

fase de diagnóstico la modificación del plan de estudios vigente de la carrera.

Cada asignatura del plan de estudios tiene su propio programa, el cual esté estructurado de la siguiente forma:

Objetivos Generales, un Temario que constituye el contenido mínimo de conocimientos que el alumno habrá de adquirir, Actividades, Método general de enseñanza y Evaluación.

Los programas de las asignaturas no deben constituir un simple temario por estudiar, sino deben ser conocimientos que el alumno habrá de adquirir para iniciarlo y formarlo como profesionalista, crearle habilidades, capacidades y actitudes. Aún más, dichos conocimientos han de ser enfocados, si es posible, por su aplicación práctica dentro de su desarrollo como profesionalista.

El profesor tiene la libertad de seguir un método en particular de enseñanza para el desarrollo del programa de su asignatura, auxiliándose de actividades complementarias como pueden ser: resolución de problemas en clase relacionados con la teoría, seminarios, tareas, proyecciones audiovisuales, visitas a empresas, conferencias, etc.

Esto último puede ser aprovechado para que los alumnos de -

dicha carrera puedan estudiar o conocer de manera general los procesos inorgánicos descritos en el capítulo I . Para éste fin se propone " La elaboración y/o selección de problemas didácticos en algunas asignaturas del plan de es tudios".

Dichos problemas deberán reunir como características fund mentales para su elaboración y/o selección los siguientes- puntos:

- 1.- Contener como objetivo que el alumno refuerce sus con o cimientos aprendidos durante el desarrollo del progra ma de cada asignatura.
- 2.- Relacionar los conocimientos teóricos aprendidos en ca da asignatura con los procesos industriales de la quí mica inorgánica pesada.

Se recomienda que el grado de dificultad de resolución de problemas sea sencillo y claro, esto con el propósito de que el alumno ponga atención al proceso mencionado en el problema y no simplemente en la resolución de éste.

Cabe mencionar que una carencia frecuente en la mayoría - de los problemas didácticos, dados por el profesor, es la falta de ubicación con respecto al proceso industrial don de se desarrollan; inclusive existe dicha carencia en casi

toda la bibliografía de apoyo que el profesor recomienda al alumno. Este problema ocasiona que el alumno no visualice, de manera rápida, la aplicación de sus conocimientos adquiridos a la Ingeniería Química; presentándose esto de una manera más frecuente entre los alumnos de los primeros semestres por lo cual la alternativa propuesta se sugiere que sea aplicada con mayor énfasis en las siguientes asignaturas:

- Química Inorgánica.
- Fisicoquímica I.
- Fisicoquímica II.
- Fisicoquímica III.
- Ingeniería Química I.
- Ingeniería Química II.

La aplicación de la alternativa puede ayudar al alumno a visualizar la importancia de sus conocimientos aprendidos en cada asignatura, y aún más a unificar e integrar sus conocimientos adquiridos en diversas asignaturas.

Las asignaturas de Ingeniería Química I e Ingeniería Química II son las más idóneas para llevar a cabo la propuesta, dado que en estas asignaturas se realizan la resolución de problemas que involucran procesos químicos industriales. Sin embargo, la propuesta puede ser extendida para cualquier asignatura del plan de estudios, esto claro, a criterio del profesor.

A continuación se tienen como ejemplos algunos temas de las asignaturas ya sugeridas para llevarse a cabo la propuesta. Es importante aclarar que se han escogido temas fundamentales que cualquier plan de estudios de la carrera de Ingeniero Químico contempla, independientemente que puedan o no reubicarse dentro del curriculum general.

En propiedades físicas y químicas de los elementos representativos, la importancia, obtención y usos de los productos de la industria química inorgánica pesada.

Fisicoquímica I :

En estequiometría, balanceo de reacciones, propiedades y enlace químico.

Fisicoquímica II :

En los temas de entalpías de reacción, energía libre de reacción y aplicación de la ley de gases ideales.

Fisicoquímica III :

Constantes de equilibrio, incluyendo el cálculo del rendimiento; factores que afectan al equilibrio y propiedades con base en diagramas de equilibrio.

Ingeniería Química I :

Balances de materia relacionados a los procesos descritos.

Ingeniería Química II :

Balances de materia y energía relacionados con los procesos descritos.

En el capítulo siguiente se da un pequeño compendio de problemas didácticos que ejemplifican la propuesta dada. Algunos problemas fueron recopilados de libros relacionados a las asignaturas mencionadas y otros son propuestos.

CAPITULO III

PROBLEMARIO

Problema 1

Objetivo: Mostrar el método del tanteo en el balance de - las reacciones para producir ácido nítrico a partir del - amoniaco.

El ácido nítrico es uno de los ácidos de mayor utilidad. En los Estados Unidos se producen anualmente seis millones de toneladas, las cuales son usadas en la manufactu_ ra de fertilizantes (cerca del 75% de la producción total), explosivos (15%), plásticos, películas, pinturas, drogas y nitrato metálicos (10%). Los explosivos tienen importante aplicación e la perforación de túneles y canales, en la minería - de hulla y metalurgia, construcción de caminos y defensa nacional.

La mayor parte del ácido nítrico fabricado en la actualidad proviene de la oxidación catalítica del amoniaco. En el mismo momento de la fabricación se convierte la mayor parte de la producción en nitrato de amonio, destinado en su mayoría a la elaboración de fertilizantes. En el proceso de su fabricación el amoniaco es oxidado con aire atmosférico, a temperaturas aproximadas de 800°C y presiones de 100 libras por pulgada cuadrada (PSIA) y con un metal como catalizador. Este catalizador está construido por una malla de alambre hecho de platino-rodio (con 2 a 10% de rodio) dispuesto en el reactor. En la cámara del reactor el amoniaco es oxidado primero a óxido nítrico el cual pasa en seguida a dióxido de nitrógeno, este último es recibido en agua con la cual forma el ácido nítrico.

La graduación del ácido nítrico comercial varía entre un 60 a 72%. La reacción correspondiente a la síntesis del producto es la siguiente (adelante). El óxido nítrico que se produce en la última etapa es reintegrado para iniciar de nuevo el proceso anterior. Hallar los coeficientes correspondientes a cada una de las etapas ¹².



SOLUCION:



A, B, C, y D son los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Un balance de masa para el nitrógeno.

$$A = C$$

Para el oxígeno.

$$B = 1/2 C + 1/2 D$$

Para el hidrógeno .

$$3A = 2D$$

Se tienen 3 ecuaciones con 4 incógnitas, es necesario fijar una incógnita.

Si $A = 4$ sustituyendo en las ecuaciones el valor de A se obtiene: $C = 4$, $B = 5$ y $D = 6$

La ecuación balanceada es:



de la misma forma se obtiene los otros coeficientes para las demás reacciones.



COMENTARIOS:

Una ecuación balanceada es el requisito : para apreciar los aspectos cuantitativos de los procesos químicos.

Una ecuación química balanceada da la exacta proporción en que dos o más sustancias se combinan y los productos que se forman.

Las ecuaciones químicas sencillas como las del problema pueden ser balanceadas con bastante facilidad. Para el caso de ecuaciones más complicadas, es conveniente usar otros métodos sistemáticos.

Problema 2

Objetivo: Realizar los cálculos estequiométricos considerando grados de pureza en el proceso de obtención de ácido clorhídrico.

El método más antiguo para la fabricación de ácido clorhídrico es el proceso Le Blanc. Al principio, casi todo el ácido clorhídrico se hacía por este método, pero el proceso ha perdido importancia a medida que el ácido se encuentra disponible en grandes cantidades como subproducto.

¿ Cuánto ácido sulfúrico al 77.7% en peso (60°Bé) se necesitará para producir 1000 Kg de ácido clorhídrico al 30% (20°Bé).

SOLUCION:

(1) Cantidad de ácido clorhídrico puro en 1000 Kg de ácido al 30%.

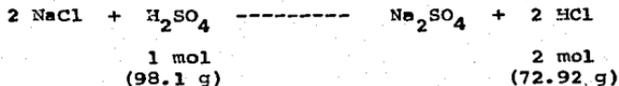
$$(0.30) (1000 \text{ Kg}) = 300\text{Kg}$$

(2) Cantidad de ácido sulfúrico requerido para producir 300Kg de ácido clorhídrico .

Peso molecular:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 98.1$$

$$\text{HCl} = 36.46$$



De la ecuación:

$$1 \text{ Kg de HCl requiere: } \frac{98.1}{72.92} = 1.345 \text{ Kg de H}_2\text{SO}_4 \text{ al } 100\% =$$

$$1.345 / 0.777 = 1.7314 \text{ Kg de H}_2\text{SO}_4 \text{ al } 77.7\%$$

Para producir 300 Kg de HCl puro (equivalente a 1000 Kg de HCl al 30%) se requiere :

$$(300)(1.7314) = 519.42 \text{ Kg de } H_2SO_4 \text{ al } 77.7\% (60^\circ E) .$$

COMENTARIOS:

Las ecuaciones químicas considerando grados de pureza y/o de mezcla proporcionan una gran cantidad de conocimiento descriptivo y cuantitativo. Los cálculos basados en éstas ecuaciones encuentran su mayor aplicación en química general (Fisicoquímica I), con lo que se determina las cantidades aproximadas a utilizar y obtener en los diferentes procesos químicos industriales.

Problema 3

Objetivo: Utilizar la ley de los gases ideales en el cálculo estequiométrico en la reacción de obtención de ácido nítrico a partir del amoníaco.

Hace muchos años el ácido nítrico usado para la manufactura de nitratos, fertilizantes y explosivos se preparaba casi exclusivamente a partir del nitro de Chile (NaNNO_3). Esta sal era, por consiguiente, de grandísima importancia para la economía chilena. Otros métodos para producir ácido nítrico fueron descubiertos antes de la Segunda Guerra Mundial y ya para 1940 los E.E.U.U. usaban menos del 10% de nitro para la fabricación del ácido. Uno de los más eficientes métodos para la fabricación del ácido nítrico parte de la oxidación del amoníaco a óxido nítrico (NO). A su turno, el óxido nítrico es oxidado mediante el oxígeno del aire a dióxido de nitrógeno el cual es disuelto en agua para formar ácido nítrico. Las tres etapas del proceso pueden resumirse en una ecuación única que permite ver de manera simplificada las relaciones entre los reactivos originales y el producto final.



Suponiendo un 100% de eficiencia ¿cuántos gramos de ácido nítrico pueden formarse por reacción de una mezcla de 1 litro de $\text{NH}_3(\text{g})$ y 2 litros de $\text{O}_2(\text{g})$ a 200°C y 1200 mmHg ?

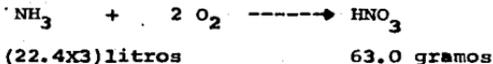
SOLUCION:

Como la relación volumétrica de los reactivos gaseosos es la misma que la relación molar expresada por la ecuación balanceada, se puede trabajar simplemente con los términos combinados volúmen/volúmen molar.

Paso 1:

$$V_{STP} = 3 \text{ litros} \times \frac{(273^\circ\text{K})}{(473^\circ\text{K})} \times \frac{1200\text{torr.}}{760\text{torr.}} = 2.74 \text{ Lts.}$$

Paso 2:



$$W = \frac{(63.0 \times 2.74 \text{ litros})}{(3 \times 22.4 \text{ litros})} = 2.57 \text{ gramos.}$$

COMENTARIOS:

Los problemas de estequiometría del estado gaseoso, se resuelven casi de igual manera que aquellos en que las cantidades se dan en peso. Sin embargo se deben de considerar dos factores:

1) Ley de Avogadro " iguales volúmenes de gases a la misma temperatura y presión contienen igual número de partículas gaseosas ". Si la presión es de 760 torr. y la temperatura de 273 °K, o condiciones normales, el volúmen de una mol de cualquier gas (suponiendo un comportamiento ideal) es de 22.4 litros.

2) Para corregir volúmenes por cambios de presión o temperatura, hay varios procedimientos; una fórmula muy conveniente para este propósito es la que se deriva de combinar la ley de Boyle $P_1V_1 = P_2V_2$, y Ley de Charles, $P_1/T_1 = P_2/T_2$ (temperatura °K)

resultando:

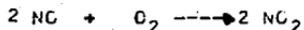
$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

Cabe mencionar que no existe ninguna sustancia que cumpla las propiedades de un gas ideal, pero esta conducta es aproximada a bajas presiones, altas temperaturas y para sustancias no polares. El uso de la ley de Avogadro y Boyle a las condiciones mencionadas proporciona una exactitud satisfactoria para la solución del problema.

Problema 4

Objetivo: Desarrollar estructuras de Lewis para compuestos inorgánicos, sencillos y relacionarlos con la geometría.

El ácido nítrico se prepara industrialmente a partir de amoníaco, las reacciones que se llevan a cabo son:



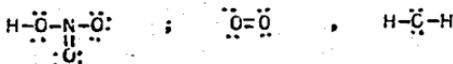
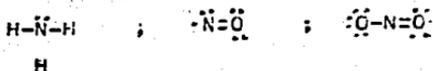
Dibuje las estructuras de Lewis y las posibles geometrías moleculares de todas las moléculas involucradas en las reacciones.

SOLUCION

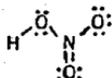
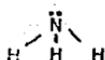
Se tiene las siguientes moléculas :

NH_3 , NO , NO_2 , HNO_3 , O_2 y H_2O .

Las estructuras de Lewis correspondientes son:



Geometrias moleculares :



COMENTARIOS:

En 1916 en forma independiente W Kossel y Gilber W Lewis sugirieron que los " átomos interactúan cambiando el número de electrones de tal forma que adquieren la estructura electrónica (haciéndose isoelectrónicos) de un gas noble " .

Aunque es imposible ofrecer reglas infalibles para la representación de las estructuras de Lewis a partir de formulas moleculares, estas pueden ser dibujadas para las moléculas más simples siguiendo las reglas siguientes:

- 1) Dibujar el esqueleto molecular uniendo los átomos por enlaces simples.
- 2) Contar el número de electrones de valencia.
- 3) Restar dos electrones para cada enlace simple de los dibujados en la regla 1. Distribuir los electrones restantes como pares de electrones no compartidos, de tal manera que cada átomo tenga ocho electrones , si es posible .

La mayoría de las moléculas e iones poliatómicos sencillos siguen la regla del octeto. Sin embargo hay excepciones como en la molécula NO .

Las estructuras de Lewis dan una intuición sobre la geometría molecular; las moléculas diatómicas deben ser lineales y en las moléculas con más de dos átomos la geometría no es tan clara.

Las bases para predecir geometrías moleculares fue enunciada por Sidwick y Powell en 1940 y posteriormente desarrollado por R.J. Gillespie.

"Los pares electrónicos se sitúan de tal manera que entre ellos exista la mínima repulsión"

Problema 5

Objetivo: Relacionar el concepto de electronegatividad con el tipo de enlace en algunos compuestos inorgánicos.

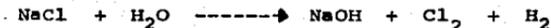
Para la fabricación de amoníaco por el método Haber la reacción es:



La fabricación de HCl por el método de combustión de cloro e hidrógeno involucra la siguiente reacción:



Y para obtener hidróxido por el método electrolítico:



Calcule la diferencia de electronegatividades y con base en éstas diga el tipo de enlace para las moléculas involucradas en las reacciones anteriores. Discuta si hay la formación de puentes de hidrógeno para las moléculas de NH_3 y HCl .

H	2.1	He	—
Li	Be	B	C
1.0	1.5	2.0	2.5
Na	Mg	Al	Si
0.9	1.2	1.5	1.8
K	Ca	Sc	Ti
0.8	1.0	1.3	1.5
V	Cr	Mn	Fe
1.5	1.6	1.5	1.8
Co	Ni	Cu	Zn
1.8	1.8	1.9	1.6
Rb	Sr	Y	Zr
0.8	1.0	1.2	1.4
Nb	Mo	Tc	Ru
1.6	1.8	1.9	2.2
Rh	Pd	Ag	Cd
1.7	1.7	1.8	1.9
Cs	Ba	Hf	Ta
0.7	0.9	1.3	1.5
W	Re	Os	Ir
1.7	1.9	2.2	2.2
Pt	Au	Hg	Tl
1.8	1.8	1.9	1.8
Pb	Bi	Po	At
2.0	2.2	2.2	—
Fr	Ra	—	—
0.7	0.9	1.1	—

* Los elementos comprendidos entre el bario y el hafnio tienen valores de 1,1 a 1,2

Dif. Electr.	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Porcentaje	0.5	1	2	4	6	9	12	15	19	22	26	30	34	39	43	47
Dif. Electr.	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2
Porcentaje	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	89	91	92

Figura 3.1 Datos de electronegatividad y de porcentaje de carácter iónico. La electronegatividad es una medida de la fuerza con que el núcleo atrae a los electrones de valencia.

Fuentes: Química General y Orgánica, Duñne Ortegón Domínguez
Mc. Graw Hill, (1972).

SOLUCION.

La diferencia de electronegatividades para las moléculas O_2 , H_2 y Cl_2 es cero, por lo que el enlace es 100% covalente.

La diferencia de electronegatividades para los enlaces N - H y H - Cl es de 0.9 (Ver fig. 3.1). Por lo que se tiene un 19% de carácter iónico y el resto (81%) de carácter covalente Siendo las moléculas NH_3 y HCl de enlace covalente.

Para la molécula de $NaCl$ la diferencia es de 2.1 predominando el carácter iónico (67%) por lo que se considera éste tipo de enlace para la molécula.

En la molécula $NaOH$, el enlace O-H se considera covalente por la diferencia de electronegatividad de 1.4 (39% iónico), y el enlace Na-O es iónico siendo la diferencia de 2.4 (76% iónico).

La diferencia de electronegatividades para las moléculas NH_3 y HCl es motivo para que los electrones de enlace estén sensiblemente alejados del átomo de hidrógeno. El pequeño tamaño de hidrógeno permite al átomo de N de una molécula acercarse mucho al átomo de hidrógeno de otra, por el radio atómico pequeño, favoreciéndose los puentes. El átomo de cloro es más grande y aunque tenga la misma electronegatividad del N no se forman puentes de hidrógeno.

COMENTARIOS

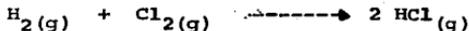
Una molécula se considera predominantemente iónica cuando su porcentaje de carácter iónico es de 50% o mayor.

Los covalentes se dividen en polares y no polares; el límite es arbitrario. En términos generales, una molécula se considera predominantemente covalente polar, cuando tiene de 25 a 50% de carácter iónico.

Problema 6

Objetivo: Relacionar las energías de enlace con el ΔH_f para compuestos inorgánicos.

El ácido clorhídrico se prepara industrialmente por la combustión directa de H_2 en corriente con el Cl_2 obtenidos ambos en la producción electrolítica de sosa cáustica.



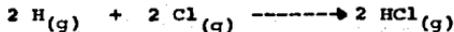
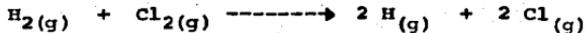
Calcule el ΔH_f a partir de energías de enlace y compárelo con el reportado en la literatura.

Datos:

	<u>Energía de enlace (Kcal/mol)</u>
H-H	136.93
Cl-Cl	76.31
H-Cl	135.36

SOLUCION

La reacción es la suma de dos procesos:



Para el primer cálculo de H_1 , se puede expresar en función de las energías de disociación de los enlaces de H_2 y Cl_2 .

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= E.E(H-H) + E.E(Cl-Cl) \\ &= 136.93 + 76.31 \\ &= 213.24 \text{ Kcal/mol.}\end{aligned}$$

El cálculo del H_2 es la energía de enlace de HCl pero de signo negativo, es decir .

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= 2(135.36) \\ &= 270.72 \text{ Kcal/mol}\end{aligned}$$

El $\Delta H_f = \Delta H_1 - \Delta H_2$

$$\Delta H_f = 213.24 - 270.72 = - 57.48 \text{ Kcal/mol}$$

El ΔH_f reportado es -57.997 Kcal/mol .

COMENTARIOS:

La diferencia entre el ΔH_f reportado en la literatura y el calculado se debe a que en éste último se tomaron energías de enlace promedio, siendo esta energía la necesaria para romper un enlace de cualquier compuesto, y el reportado se toman datos por una calorimetría mas directa. Sin embargo esta diferencia es pequeña, lo cual indica que se pueden utilizar la energía de enlace promedio para estimar las energías de las reacciones químicas cuando no se disponen de datos calorimétricos directos.

Problema. 7

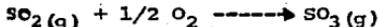
Objetivo: Calcular propiedades termodinámicas para las reacciones de producción de ácido sulfúrico por el método de contacto.

El ácido sulfúrico es un compuesto tan ampliamente usado en la industria que su producción y consumo se toma como indicador del desarrollo económico de un país. Su fabricación actual se realiza por el método de contacto, el cual consta de tres etapas.

1) El azufre elemental se quema con aire para formar dióxido de azufre.



2) El dióxido de azufre se convierte en trióxido de azufre entrando en contacto con oxígeno sobre la superficie de un catalizador sólido. Esta es la etapa clave del proceso, y también la más difícil. El catalizador que se utiliza hoy es el pentóxido de vanadio, V_2O_5 , se pasa una mezcla de SO_2 y O_2 sobre el catalizador a $600^\circ C$, lo que convierte alrededor del 80% del SO_2 a SO_3 . Se separa el SO_3 de la mezcla, y el SO_2 y el O_2 restante se reciclan sobre el segundo lecho de catalizador. Esta vez la temperatura es menor, $450^\circ C$. Lleva algo de tiempo, pero en estas condiciones se consigue que el rendimiento del SO_3 llegue al 99%.



3) El trióxido de azufre formado se convierte en ácido sulfúrico por reacción con agua.



a) para la primera etapa del proceso calcule ΔH_r a $25^\circ C$

b) Para la segunda etapa del proceso calcule ΔH_r y ΔG_r a $600^\circ C$ y $450^\circ C$.

c) Calcule ΔS_r a $600^\circ C$ y $450^\circ C$.

DATOS:

	H_f° (Kcal/mol-g)	G_f°	C_p (Cal/mol-g °K)
SO ₃	-94.45	-88.52	$3.918 + 3.483 \times 10^{-2} T - 2.675 \times 10^{-5} T^2 + 7.744 \times 10^{-9} T^3$
SO ₂	-70.96	-71.79	$6.157 + 1.384 \times 10^{-2} T - 0.910 \times 10^{-5} T^2 + 2.057 \times 10^{-9} T^3$
O ₂	0.0	0.0	$6.732 + 0.150 \times 10^{-2} T - 0.0179 \times 10^{-5} T^2$

SOLUCION

a).

$$\Delta H_r^\circ = -94.45 - (0 + 10)$$

$$T = -94.45 \text{ Kcal/mol-g}$$

b)

$$\Delta H_r^\circ = -94.45 - (-70.96 + 1/2 (0))$$

$$= -23.49 \text{ Kcal/mol-g}$$

$$C_p = (3.918 - (6.157 + 1/2(6.732))) + (3.483 - (1.384 + 1/2(0.1505))) \times 10^{-2} T$$

$$+ (-2.675 - (-0.0103 + 1/2(-0.0179))) \times 10^{-5} T^2 + (7.744 - 2.057) \times 10^{-9} T^3$$

$$\Delta H_{r,T}^\circ = H_0 + \int_0^{298^\circ\text{K}} C_p dT \dots\dots\dots (3.1)$$

Evaluando H_0 a 298°K mediante la Ec. (3.1)

$$23,490 = H_0 - 5.605T + 1/2(2.0237) \times 10^{-2} T^2 - 1/3(1.7550) \times 10^{-5} T^3$$

$$+ 1/4(5.687) \times 10^{-9} T^4.$$

$$H_0 = -22574.67$$

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = -2574.67 + 5.605T + 1.01185 \times 10^{-2} T^2 - 5.85 \times 10^{-6} T^3 + 1.42 \times 10^{-9} T^4.$$

$$\frac{\Delta G_{r,T}^{\circ}}{T} = - \int \frac{H_r dT}{T^2} + I \dots \dots \dots (3.2)$$

Evaluando I a 298°K a partir de la Ec. (3.2)

$$\frac{\Delta G_{r,T}^{\circ}}{T} = \frac{-16,730}{T} = \frac{2574.67}{T} - (-5.0605 \ln T + 1.01185 \times 10^{-2} + (5.85/2) \times 10^{-6} T^2 + 1.42 \times 10^{-9} T^3) + I .$$

$$I = -90.8416$$

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = \frac{-2574.67 - 90.8416T + 5.0605T \ln T - 1.01185 \times 10^{-2} T^2 + 2.925 \times 10^{-6} T^3 + 4.739 \times 10^{-10} T^4}{T}.$$

Sustituyendo los valores de 898°K (600°C) y 748°K (450°C) en las ecuaciones encontradas para AG y AH a cualquier temperatura se obtiene:

$$\Delta H_{r,898^{\circ}K} = -22760.1 \text{ Cal/mol-g}$$

$$\Delta H_{r,748^{\circ}K} = -23109.075 \text{ Cal/mol-g}$$

$$\Delta G_{r,898^{\circ}K} = -58981.504 \text{ Cal/mol-g}$$

$$\Delta G_{r,748^{\circ}K} = -49764.4862 \text{ Cal/mol-g}$$

$$c) \quad \Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{898^{\circ}\text{K}} = - 40.33 \text{ Cal/mol-g } ^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S_{748^{\circ}\text{K}} = - 35.635 \text{ Cal/mol-g } ^{\circ}\text{K}$$

COMENTARIOS:

La reacción de la segunda etapa del proceso es exotérmica, por el principio de Le Chatelier, bajas temperaturas favorecen el grado de transformación al equilibrio. Sin embargo, hay que recordar que la reacción se realiza sobre un catalizador (pentóxido de vanadio), al aumentar la temperatura la velocidad de reacción crece pero disminuye el rendimiento. La actividad de los catalizadores industriales de vanadio al calentarlos por encima de 620 °C cae bruscamente, por ello se tiene como límite superior para esta etapa del proceso la temperatura de 600°C.

Problema 8

Objetivo: Relacionar los diagramas de fase del ácido sulfúrico con algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

Se considera al ácido sulfúrico la base de la industria química, ya que no existe casi ninguna rama de la producción química donde no se utilice. El ácido sulfúrico se emplea también para el decapado del acero, la refinación del petróleo, para cargar acumuladores y una gran variedad de objetivos.

En México el perfil de distribución en el mercado en 1935 fue:

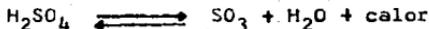
MERCADO	%
Fertilizantes	70
Industria Química Orgánica	7
Industria Química Inorgánica	10
Refinación de Petróleo	7
Minería	2
Tratamiento de Metales	4
Otros	4
Total	100

No es difícil contestar, porque el ácido sulfúrico tiene tan amplio uso. Esto es debido a su bajo costo y a sus propiedades.

Algunas de sus propiedades son:

El ácido sulfúrico anhidro cristaliza a una temperatura relativamente alta (-10.31°C), a temperaturas superiores de 200°C se

lleva a cabo la reacción endotérmica reversible:



A la temperatura cercana a 500°C el equilibrio se desplaza por completo en dirección de los productos de la descomposición.

El ácido sulfúrico forma con el agua soluciones de cualquier concentración con desprendimiento de calor.

En las figuras 3.2 y 3.3 se muestran diagramas para la temperatura de cristalización y ebullición de las soluciones acuosas del ácido sulfúrico.

Observe estos diagramas y concluya algunas propiedades del ácido sulfúrico con base en estos.

SOLUCION

Del diagrama 3.2 se concluye que el ácido sulfúrico con el agua forma un tetrahidrato, un dihidrato, y un monohidrato. Es posible que los hidratos se disocien para formar iones hidroxonio H_3O^+ , así como SO_4^{2-} y HSO_4^- .

También se observa que algunas soluciones se congelan a temperatura más baja que las de congelación del agua, ácido sulfúrico o de sus hidratos. Así, por ejemplo una solución que contiene 93.3% de H_2SO_4 se congela a -37.85°C y la solución al 38% a -74.5°C .

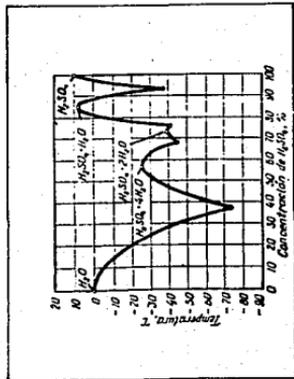


FIGURA 3.2 Temperaturas de cristalización de las soluciones acuosas del ácido sulfúrico.

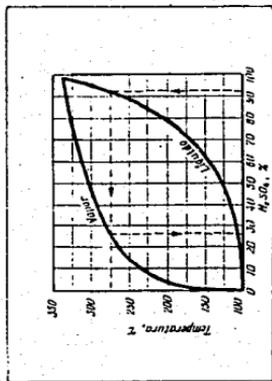


FIGURA 3.3 Temperaturas de ebullición de las soluciones acuosas del ácido sulfúrico.

Del diagrama 3.3 se observa que al ir aumentando la concentración del ácido (hasta el 98.3%) crece la temperatura de ebullición. También, que en las soluciones menores al 70% de ácido sulfúrico se evapora únicamente agua; para soluciones más concentradas el ácido sulfúrico está presente en la fase vapor pero su concentración es menor que en el líquido. Esta regularidad se observa hasta la formación del ácido al 98.3%, este último es el azeotropo donde el vapor y el líquido tienen la misma composición.

COMENTARIOS

La formación de hidratos del ácido sulfúrico es una propiedad importante, la cual se aprovecha para extraer agua de otras sustancias, o sea, su capacidad de deshidratación.

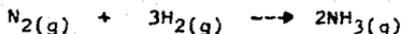
El diagrama 3.2 es una guía para determinar la concentración en que debe producirse y trasportarse las soluciones acuosas del ácido, teniendo en cuenta las condiciones climáticas del medio.

Las mezclas (soluciones acuosas), con temperatura mínima de congelación se llaman eutécticas (del griego "eutektikos", que significa "de fusión fácil").¹

Problema 9

Objetivo: Analizar la constante de equilibrio para determinar las mejores condiciones termodinámicas para efectuar la reacción de Haber.

El proceso Haber para producir amoníaco sintético es el resultado de una brillante investigación fisicoquímica y una grandiosa inventiva ingenieril. La reacción química involucrada al proceso es:



para la cual.

$$K_c = \frac{C^2\text{NH}_3}{C\text{N}_2 \times C^3\text{H}_2}$$

En 1909, Haber fue capaz de construir una planta piloto que producía 80 gramos de amoníaco por hora. En 1914 la B.A.S.F. puso en marcha el proceso Haber a escala industrial, un hecho que indudablemente aceleró la Primera Guerra Mundial, ya que el amoníaco sintético era la única disponibilidad alemana de ácido nítrico necesario para la obtención de T.N.T.

En la actualidad el proceso Haber es la principal fuente de fijación de nitrógeno.¹⁷

Encuentre y discuta algunas condiciones (concentración, presión y temperatura) que hacen favorable la máxima concentración de amoníaco para la mezcla al equilibrio.

SOLUCION

Concentración:

La máxima concentración de amoníaco al equilibrio esta dado por:

$$C_{NH_3} = \sqrt{K_c \times C_{N_2} \times C_{H_2}^3}$$

El principio de Le Chatelier indica que el rendimiento de amoníaco aumenta al incrementarse las concentraciones de hidrógeno o nitrógeno. Si el hidrógeno fuese barato, el rendimiento de amoníaco aumentaría usando una mezcla de reacción en la cual la relación de hidrógeno y nitrógeno fuese mayor a 3:1.

Presión

Todos los componentes del sistema son gases. En el inicio de la reacción sobre una escala molar, se tiene cuatro moles de gas ($N_2 + 3H_2$, 89.6 litros a STP). Si la reacción tuvo lugar irrevesiblemente se tiene solamente dos moles de gas ($2NH_3$, 44.8 litros a STP). Las altas presiones favorecen pequeños volúmenes (a temperatura constante de modo que el rendimiento de amoníaco debiera ser mayor si se realiza la reacción a altas presiones).

Temperatura:

La conversión de nitrógeno e hidrógeno a amoníaco es exotérmica. El principio de Le Chatelier indica que el rendimiento deberá disminuir si se agrega calor (mayor temperatura).

Teniendo en cuenta solamente la base al equilibrio, se tiene que las condiciones más favorables para la producción de amoniaco serian:

- 1) Exceso de hidrógeno en la mezcla de reacción.
- 2) Alta presión
- 3) Baja temperatura

Sin embargo, estas conclusiones son necesarias, pero no suficientes. Hay que recordar que el equilibrio es un estado y que las condiciones de equilibrio no dan información acerca de la velocidad del proceso.

COMENTARIOS

En la figura 3.4 se muestra de que manera el rendimiento de la reacción de Haber se ve afectado por la presión y la temperatura.

Se puede observar que un aumento en la presión incrementa la conversión de amoniaco. Sin embargo, las altas presiones reducen el acercamiento al equilibrio y aumentan los requerimientos de potencia para la compresión. Aumentando la temperatura se aumenta la velocidad de reacción; pero se reduce la conversión, se disminuye la vida del catalizador y se propicia la corrosión del equipo.

En la figura 3.5 se observa que a medida que se desarrolla la reacción la concentración del amoniaco al principio aumenta con gran velocidad, posteriormente la velocidad decrece y finalmente, al acercarse al equilibrio, muy lentamente.

En la figura 3.6 se muestra el rendimiento del catalizador, o sea, la cantidad de producto que se forma por unidad de volumen de catalizador en unidad de tiempo.

Estas gráficas junto con cálculos económicos permiten juzgar el grado de transformación óptimo con otras condiciones dadas.

Se ha llegado a determinar las condiciones óptimas del proceso, por la reacción de Haber, o sea un ajuste entre varios factores de cinética, equilibrio termodinámico y economía.

*La presión, que es la recomendada dentro de la mejor velocidad de reacción y equilibrio, es de 200 atm.

*La temperatura, teniendo en cuenta la termoestabilidad y la actividad del catalizador de hierro, es de 550°C hasta 450°C.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

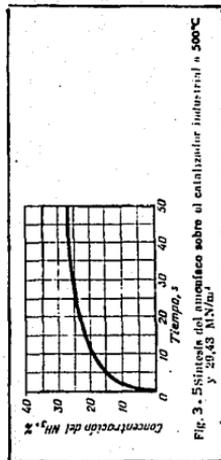


Fig. 3-5 Situada del amoníaco sobre el catalizador industrial a 500°C y 20,43 MN/m²

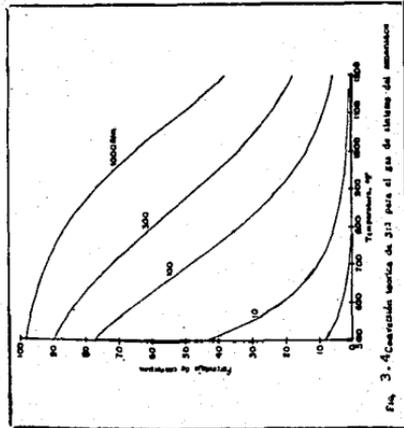


Fig. 3-6 Conversión molar de 2,1 para el gas de síntesis del amoníaco

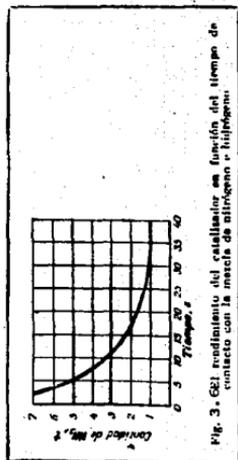


Fig. 3-6E Rendimiento del catalizador en función del tiempo de contacto con la mezcla de nitrógeno e hidrógeno

- * El catalizador empleado es el de hierro activado, por ser el que reúne los requisitos modernos (ser activo, tener una larga vida y ser barato).
- * La relación de los reactivos es la estequiométrica, dado que esto favorece la economía.
- * El grado de transformación se mantiene en un rango de 15 a 20% de de volumen de amoníaco en la mezcla gaseosa que sale del reactor.

Problema 10

Objetivo: Aplicar el equilibrio químico en el cálculo de concentraciones, constantes y volúmenes para la reacción de Haber; así como el rendimiento de amoníaco a partir del K_p .

El método de Haber es la fuente principal de fijación artificial de nitrógeno en el mundo, la reacción utilizada es :



La viabilidad de la reacción depende de las condiciones escogidas bajo las cuales el nitrógeno e hidrógeno reaccionan para dar un alto rendimiento de amoníaco, (ver tabla 3.1).

La mayor parte de las investigaciones del método estuvieron en caminadas a encontrar un catalizador que permitiera realizar la reacción a una velocidad razonable sin tener que alcanzar altas temperaturas, ya que la reacción es exotérmica. En la actualidad se utiliza como catalizador una mezcla de hierro, óxido de potasio y óxido de aluminio. La temperatura de reacciones de 400 - 450°C y presiones de 200 a 600 atm. El amoníaco (punto de ebullición -33 °C) es condensado en forma líquida a partir de la mezcla gaseosa. El hidrógeno y nitrógeno que no reaccionan son reciclados para aumentar el rendimiento de amoníaco.

TABLA 3.1 Efecto de la temperatura y la presión sobre el rendimiento en amoníaco por el método de Haber ($[H_2] = 3[N_2]$)¹⁵

°C	Kc	% moles de NH ₃ en el equilibrio				
		10 atm	50 atm	100 atm	300 atm	1000 atm
200	650	51	74	82	90	93
300	9.5	15	39	52	71	93
400	0.5	4	15	25	47	80
500	0.03	1	6	11	26	57
600	0.014	0.5	2	5	14	13

1) Considerando los datos de la tabla 3.1

- Calcular el número de moles de NH₃, N₂ y H₂ de una mezcla en equilibrio que contiene un mol de gas a 300 atm y 400°C. Obsérvese que $[H_2] = 3[N_2]$.
- Utilizar la ley de los gases ideales para determinar el volumen de una mol de gas a estas condiciones.
- Combinar las respuestas a) y b) para calcular las concentraciones al equilibrio (mol/l) de NH₃, N₂ y H₂.
- A partir de las respuestas c), calcular Kc a 400°C y comparar el resultado con el dado en la tabla 3.1

2) Calcule el rendimiento en amoníaco a 300 atm y 400°C a partir del

K_p

SOLUCION

a)

De la tabla 3,1 el % de amoniaco a 300 atm y 400°C es 47% .

El porcentaje total (N_2 , H_2 y NH_3) debe ser 100, por lo

tanto: % moles de N_2 - % moles de H_2 = 100 - 47 = 53

Si $[H_2] = 3 [N_2]$, entonces .

$$\% \text{ moles de } H_2 = 3 [\% \text{ moles de } N_2]$$

$$4 \quad \% \text{ moles de } N_2 = 53$$

$$\% \text{ moles de } N_2 = 13.25$$

$$\% \text{ moles de } H_2 = 39.75$$

Si se tiene una mezcla en equilibrio de un mol de gas, entonces.

$$\text{moles de } NH_3 = 0.47$$

$$\text{moles de } N_2 = 0.1325$$

$$\text{moles de } H_2 = 0.3975$$

b)

Ley de los gases ideales $PV = n RT$

$$V = n RT/P = (1) (0.082) \cdot (673) / (300) = 0.1839 \text{ litros}$$

c)

$$NH_3 = 0.47/0.1839 = 2.55 \text{ mol/l}$$

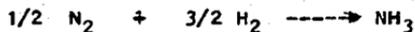
$$N_2 = 0.1325/ 0.1839 = 0.720$$

$$H_2 = 2.16$$

$$d) K_c = (2.55) / (0.720)(2.16)^3 = 0.3514$$

$$K_c = 0.5 \text{ (de la tabla)}$$

2)



Al equilibrio:

Especie	Número de moles	Fracción molar
N_2	$1/2 n (1 - \alpha)$	$\frac{(1 - \alpha)}{2(2 - \alpha)}$
H_2	$3/2 n (1 - \alpha)$	$\frac{3(1 - \alpha)}{2(2 - \alpha)}$
NH_3	$\frac{n \alpha}{n(2 - \alpha)}$	$\frac{\alpha}{(2 - \alpha)}$

$$K_p = \frac{\left[\frac{\alpha}{2 - \alpha} \right]}{\left[\frac{(1 - \alpha)}{2(2 - \alpha)} \right]^{1/2} \left[\frac{3(1 - \alpha)}{2(2 - \alpha)} \right]^{3/2}} P_t$$

Simplificando:

$$1.3 K_p P_t = \frac{\alpha (2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2}$$

Si $1.3 K_p P_t = A$; se obtiene:

$$(A + 1)\alpha^2 - 2(A + 1)\alpha + A = 0$$

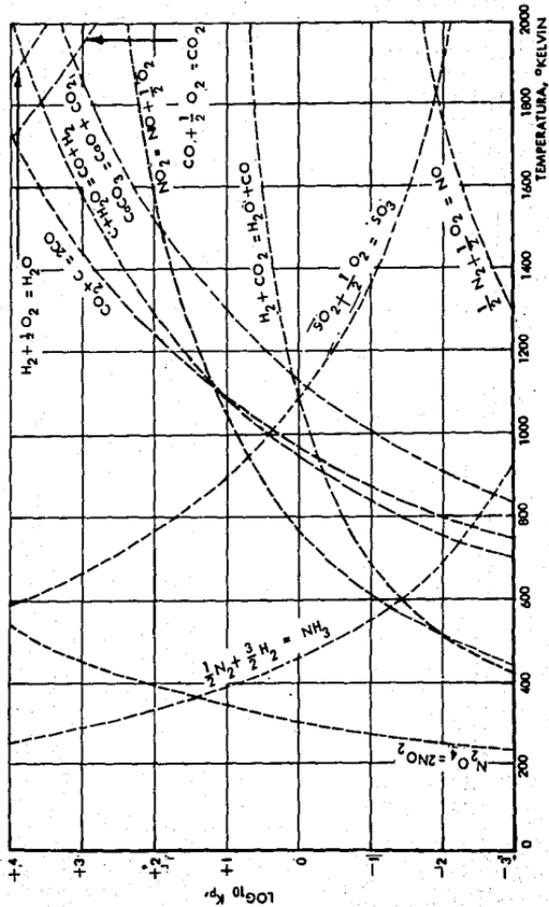


Fig. 3.7. Constantes de equilibrio K_p , presiones expresadas en atmósferas, en función de la temperatura. Fuente: Química General y Orgánica, Duhe Ortegón Domínguez. Mc. Graw Hill. (1972).

Donde:

$$\alpha = 1 - \frac{\sqrt{4(A+1)^2 - 4A(A+1)}}{2(A+1)}$$

de la figura 3.7 K_p a 400°C (673°K) es 0.01

$$A = 1.3(0.01)(300) = 3.9$$

$$\alpha = 0.54$$

El rendimiento es del 54%.

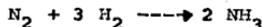
COMENTARIOS:

La diferencia en el valor de K_c encontrado y el reportado se debe, en cierto modo, a la ecuación utilizada para encontrar el volumen de la mezcla gaseosa (ley de los gases ideales) que no es recomendable usarla para altas presiones. Esto puede ser corregido con el uso de una ecuación de estado, por ejemplo, ecuación virial, Van der Waals, Benedict-Webb-Rubin ó factor de compresibilidad. También se nota una diferencia entre el rendimiento encontrado a partir del K_p y el reportado en la tabla 3. , debido a desviaciones por alta presión.

Problema 11

Objetivo: Aplicar el balance de materia en problemas de reciclaje para el método de Haber.

En la figura 3.8 se muestra un diagrama de flujo para producir amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. La alimentación al equipo es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en una proporción 1:3, siendo la requerida para la reacción química:



Pequeñas trazas de gas inerte argón están presentes en la alimentación.

En el convertidor, el 10% del nitrógeno e hidrógeno reaccionan para formar amoníaco. El amoníaco producido es retirado por medio de un condensador en el cual solo el amoníaco es licuado, y el nitrógeno e hidrógeno sin reaccionar, junto con el argón, son reciclados al convertidor.

Si una purga en el equipo, el argón podría acumularse para predominar en el reciclaje.

Si, para un mejor rendimiento del convertidor, la alimentación tiene un límite permisible de 0.5% de argón, ¿que fracción de la corriente de reciclaje tiene que ser purgada? ¹⁹

SOLUCION:

En la tabla 3.2 muestra todos los flujos conocidos del proceso, y en la tabla 3.3 se generan ecuaciones simultáneas suponiendo un flujo de X moles de nitrógeno que entran al convertidor. Así el hidrógeno por estequiometría es 3X moles. El flujo del argón es -- 0.5% del flujo total, ó 0.02X moles. El 10% del nitrógeno e hidrógeno alimentado es convertido a amoníaco; así los flujos de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco salientes del convertidor son 0.90X, 2.70X, y 0.20X; respectivamente. El argón que pasa por el convertidor permanece inalterado. Todo el amoníaco producido es separado en el condensador, y los materiales remanentes aparecen como efluentes del condensador. Una fracción de esta corriente es purgada fuera del proceso, y el resto reciclado al convertidor.

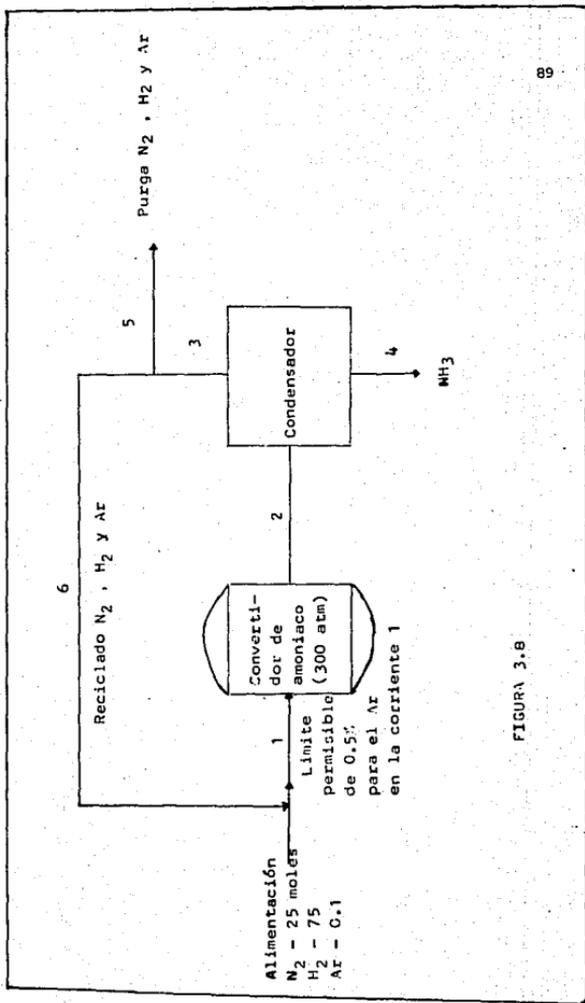


FIGURA 3.8

TABLE 3.2 DATOS INICIALES DEL PROCESO DE AMONIACO

ESPECIE FRESCA	ALIMENTACION AL CONVERTIDOR		EFLENTE DEL CONDENSADOR		AMONIACO PRODUCIDO	
	1	2	3	4	5	6
N ₂	25			0		
H ₂	75			0		
A	0.1			0.		
NH ₃	0		0	0	0	0

TABLE 3.3 DATOS GENERADOS SUPONIENDO QUE X MOLES DE NITROGENO ENTRAN AL CONVERTIDOR.

ESPECIE FRESCA	ALIMENTACION AL CONVERTIDOR		EFLENTE DEL CONDENSADOR		AMONIACO PRODUCIDO	
	1	2	3	4	5	6
N ₂	25	X	0.90X	0	0	(1-f)0.90X
H ₂	75	3X	2.70X	0	0	(1-f)2.70X
A	0.1	0.02X	0.02X	0	0	(1-f)0.02X
NH ₃	0	0	0.20X	0	0.20X	0

Un balance en la unión de las corrientes para la alimentación al convertidor 1 es la suma de la corriente fresca y la corriente de reciclado. Los balances sobre el nitrógeno e hidrógeno dan la misma ecuación. El balance de argón da nueva información.

$$\text{Nitrógeno : } 25 + (1 - f) 0.90X = X$$

$$\text{Hidrógeno : } 75 + (1 - f) 2.70X = 3X$$

$$\text{Argón : } 0.1 + (1 - f) 0.02X = 0.02X$$

Multiplicando el balance de argón por 0.90/0.02 y sustrayendo el resultado con el balance de nitrógeno para eliminar el término $(1 - f)$, se obtiene :

$$20.5 = 0.1X$$

$$X = 205 \text{ moles .}$$

Sustituyendo este resultado dentro del balance de nitrógeno se obtiene una ecuación para calcular f :

$$25 + (1 - f) 184.5 = 205$$

$$f = 1 - (180/184.5) = 0.025$$

Así el 2.5% del reciclado es necesario purgarlo para mantener la concentración de argón baja.

COMENTARIOS:

Es interesante notar la cantidad de la producción de amoníaco - que es sacrificada para eliminar el argón del reciclado. La alimentación fresca contiene 25 moles de nitrógeno y 75 moles de hidrógeno, el cual si todo fuera convertido produciría 50 moles de amoníaco. El proceso produce 41 moles, lo cual es casi un 20% menor. No hay modo de evitar esto, las trazas de argón en la alimentación, 0.1%, tiene un efecto significativo sobre el proceso.

Problema 12

Objetivo: Realizar el balance de materia en la producción de sosa y cloro por el método electroquímico.

En una planta electrolítica para la producción de sosa y cloro, por el método electrolítico se tiene los siguientes datos de operación.

Composición promedio de la sal:

Humedad 8% , Insolubles 5% masa (base seca) , NaCl 95% (base seca) .

Densidad promedio de la salmuera decantada y acidulada 23°Bé (densidad relativa 1.19) .

Cantidad de ácido muriático para su acidulación 0.5 l por cada m³.

Composición del líquido catódico a la salida de las celdas electrolíticas.

NaOH 120 g/l , NaCl 180 g/l y H₂O 910 g/l

La producción diaria de cada celda electrolítica es de 100 Kg de NaOH cada 24 Hrs y hay 70 celdas.

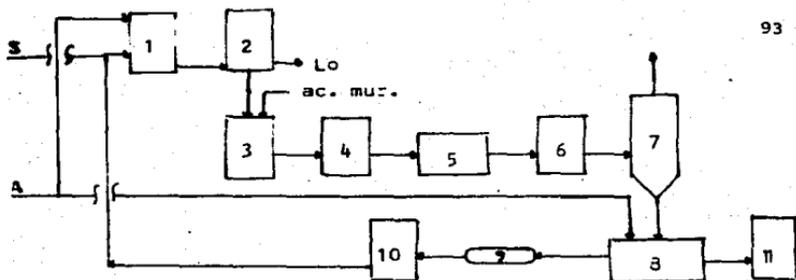
La concentración del NaCl en la salmuera recuperada tiene 20% en masa.

El agua de lavado en la centrifuga son 5000 l diarios.

El licor caústico tiene una composición a la salidad de la centrifuga: NaOH 25% , NaCl 7.5% , y H₂O 67.5% en masa .

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 3.9

Obtener un balance completo de materiales en la planta. ²⁰



Equipo:

- 1 - tanque de dilucion de sal
- 2 - tanque de decantación de la salmuera .
- 3 - tanque de acidulación ce la salmuera decantada
- 4 - tanque de alimentación de las celdas electrolíticas
- 5 - celdas electrolíticas
- 6 - tanque de líquido catódico
- 7 - evaporador
- 8 - centrífuga
- 9 - transportador
- 10- tanque de la salmuera recuperada
- 11- tanque de licor caústico

Símbolos

S = sal

SD = salmuera decantada

ac.mur. = ácido muriático

A = agua

Lo = lodos en el tanque de decantación

Cl = cloro

H = hidrógeno

L = líquido catódico

D = descarga del evaporador

V = vapor eliminado

L_c = licor caústico

FIGURA 3.10 Diagrama de flujo del proceso Sosa - Cloro, por el método electroquímico.

SOLUCION.

BASE 24 horas de operación.

Composición del líquido catódico a la salida de las celdas.

$$\text{NaOH} \quad 70 \text{ celdas} \times 0.1 \text{ Ton/celda día} = 7 \text{ Ton/día.}$$

$$\text{NaCl} \quad \frac{180 \text{ Ton de NaCl}}{120 \text{ Ton de NaOH}} \times 7 \text{ Ton de NaOH} = 10.5 \text{ Ton/día.}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{910 \text{ Ton de H}_2\text{O}}{120 \text{ Ton de NaOH}} \times 7 \text{ Ton de NaOH} = 53.08 \text{ Ton/día.}$$

Líquidos catódicos.

$$7 + 10.5 + 53.08 = 70.58 \text{ Ton/día.}$$

Licor cáustico .

$$7 \text{ Ton de NaOH} = 0.25 L_c$$

$$L_c = 7/0.25 \\ = 28 \text{ Ton/día}$$

Composición del licor cáustico.

$$\text{NaOH} \quad 0.25 \times 28 = 7 \text{ Ton/día}$$

$$\text{NaCl} \quad 0.075 \times 28 = 2.1 \text{ Ton/día}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 0.675 \times 28 = 18.9 \text{ Ton/día.}$$

Salmuera recuperada.

Balance de NaCl.

$$10.5 = 2.1 + 0.2 S_R$$

$$S_R = (10.5 - 2.1) / 0.2$$

$$= 42 \text{ Ton/día.}$$

Composición de la salmuera recuperada.

$$\text{NaCl} \cdot 42 \times 0.2 = 8.4 \text{ Ton/día}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 42 \times 0.8 = 33.6 \text{ Ton/día.}$$

Cantidad de vapor.

Balance de H₂O

$$53.03 + 5 = 18.9 + V$$

$$V = 39.13 \text{ Ton/día.}$$

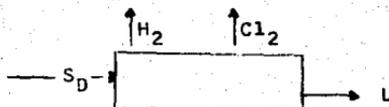
Balance en el evaporador.

$$L_C = D + V$$

$$D = 70.58 - 39.13$$

$$D = 31.4 \text{ Ton/día.}$$

Balance en las celdas electrolíticas.



Peso molecular: NaOH = 40.01

NaCl = 58.46

Cl₂ = 70.92

H₂ = 2.02

H₂O = 18.02

Cantidad de H_2O requerida por las celdas.

$$\frac{36.04 \text{ Ton de } H_2O}{80.02 \text{ Ton de NaOH}} \times 7 \text{ Ton de NaOH} = 3.15 \text{ Ton de } H_2O / \text{día.}$$

Cantidad de NaCl requerida en las celdas

$$\frac{116.92 \text{ Ton de NaCl}}{80.02 \text{ Ton de NaOH}} \times 7 \text{ Ton de NaOH} = 10.22 \text{ Ton de NaCl / día.}$$

Cantidad de Cl_2 producido.

$$\frac{70.92 \text{ Ton de } Cl_2}{80.02 \text{ Ton de NaOH}} \times 7 \text{ Ton de NaOH} = 6.2 \text{ Ton de } Cl_2 / \text{día.}$$

Cantidad de H_2 producido.

$$\frac{2.02 \text{ Ton de } H_2}{80.02 \text{ Ton de NaOH}} \times 7 \text{ Ton de NaOH} = 0.18 \text{ Ton de } H_2 / \text{día.}$$

$NaCl_{Total}$ = requerido por la reacción + el saliente con L

$$\begin{aligned} NaCl_{Total} &= 10.22 + 10.5 \\ &= 20.72 \text{ Ton/día.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_2O_{Total} &= 3.15 + 53.08 \\ &= 56.23 \text{ Ton/ día.} \end{aligned}$$

Cantidad de salmuera decantada

$$\begin{aligned} S_D &= H_2 + Cl_2 + L \\ &= 0.18 + 6.2 + 70.58 \\ &= 70.96 \text{ Ton/día} \end{aligned}$$

Composición de S_D

$$\begin{aligned} NaCl &= 20.72 \text{ Ton} \\ H_2O &= \frac{56.23 \text{ Ton}}{75.95 \text{ Ton.}} \end{aligned}$$

Balance en el tanque de acidulación.

$$\rho = 1.19 \text{ Ton} / \text{m}^3$$

$$S = (76.96 \text{ Ton/día}) / (1.19 \text{ Ton/m}^3)$$

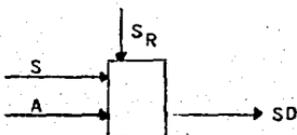
$$S = 64.67 \text{ m}^3/\text{día}.$$

cantidad de ácido muriático para su acidulación.

$$64.67 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \times \frac{0.5 \text{ l de } \underline{\text{ác. muriático}}}{\text{m}^3} = 32.33 \text{ l} / \text{día}.$$

Balance en el tanque de dilución

Composicion de S	reportada	en masa
H ₂ O	8% masa	8%
Insolubles	5%(base seca)	5%(0.92) = 4.6%
NaCl	95%(base seca)	95%(0.92) = 87.4%



Balance global

$$S + A + S_R = \text{salmuera diluida.}$$

Balance parcial de NaCl.

$$0.874S + 84 = 20.73$$

$$S = 14.11 \text{ Ton/día}.$$

Balance parcial de H₂O

$$0.08(14.11) + 33.6 + A = 56.23$$

$$A = 21.5 \text{ Ton/día}$$

Balance de H₂O en la planta.

$$H_2O (1) + H_2O (2) + H_2O (10) = H_2O \text{ Total}$$

$$21.5 + 5 + 33.6 = 60 \text{ Ton/día}$$

Insolubles(lodos)

$$0.046(14.11) = 0.65 \text{ Ton/día}$$

BALANCE EN TODA LA PLANTA.

	ENTRA.	SALE
	(Toneladas/día)	
NaCl	14.11	
H ₂ O	60	
ac.mur	-	
	<u>74.11</u>	
Cl ₂		62
H ₂		0.18
L _c		28
Insolubles		0.65
Vapor		<u>39.08</u>
		74.11

Problema 13

Objetivo: Cálculo de vapor consumido para la reacción de producción de hidróxido de sodio a partir de un balance de materia y energía.

Para la manufactura de sosa cáustica por el proceso electrolítico, se disuelve sal (NaCl) para formar una salmuera libre de Mg , Ca y Fe al tratarla con M_2CO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El precipitado se deja asentar, la salmuera purificada se calienta y se manda a las celdas electrolíticas. En estas celdas se produce en el cátodo una solución en la cual parte de la sal se ha convertido en hidróxido de sodio y una cantidad equivalente de hidrógeno a la sosa formada. En el ánodo se libera Cl_2 .

El líquido de la celda es solamente del 12% (cuando se usa celda de diafragma) y contiene mucho cloruro de sodio. Se le concentra en evaporadores de múltiple efecto, con lo que la mayor parte del cloruro de sodio precipita y se separa por centrifugación. La solución de sosa cáustica purificada de esta manera es de 50% y contiene todavía 2% de NaCl . Si se requiere mayor purezas necesario realizar un tratamiento adicional (recristalización, etc).

Si se utiliza celdas de mercurio se obtiene una solución de hidróxido de sodio muy pura, completamente exenta de cloruro de sodio y otras impurezas, con una concentración de 50%.

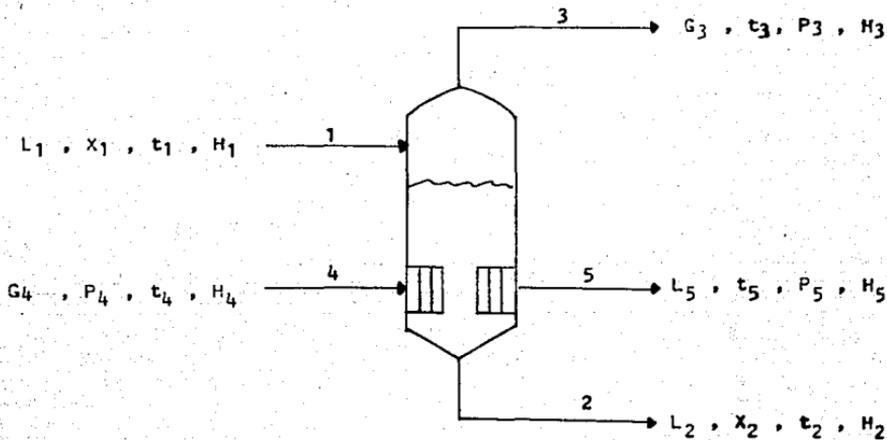
La solución al 50% se vende, y el resto se concentra hasta el 70 a 75% en un evaporador calentado a fuego directo. La mayor cantidad de la solución del 75% va a recipientes de fusión, donde se convierte en escamas o sólido granulado.¹⁸

Un evaporador concentra 20,000 Kg/h de una solución al 12% de NaOH hasta el 52% de sólidos . La presión manométrica del vapor utilizado es de 20 lb/ in².

La presión absoluta en el espacio de vaporización es de 120 mm de Hg .

Calcule la cantidad de vapor consumido .

Solucion:



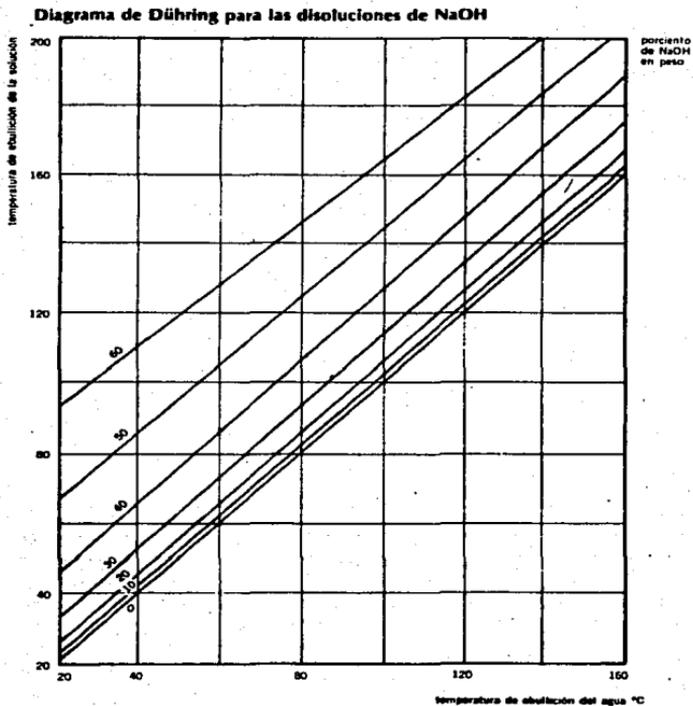
L_2 = solución concentrada saliente

G_4 = vapor de calentamiento

P_4 = presión del vapor de calentamiento

X_1 = concentración de la solución diluida

H_5 = entalpia de vapor condensado



Fuente: Antonio Valiente, Rudi Primo Stivalet.
 Problemas de balance de materia; Ed. Alhambra Mexicana
 México (1981).

Balance de masa

$$L_1 = G_3 + L_2$$

$$L_1 x_1^{\text{NaOH}} = L_2 x_2^{\text{NaOH}}$$

Balance de energía

$$G_1(H_4 - H_5) = G_3H_3 + L_2H_2 - L_1H_1$$

sustituyendo valores en el balance de masa:

$$20,000 = L_2 + G_3$$

$$20,000(0.12) = L_2(0.52) \quad \therefore L_2 = 4615.384 \text{ Kg/h ,}$$

$$G_3 = 15384.616 \text{ Kg/h .}$$

La temperatura de ebullición del agua a 120 mm de Hg = 55°C

La temperatura de ebullición de la sosa cáustica al 52% (usando el diagrama de Duhring) es de 96°C .

Las entalpias de la sosa cáustica (del diagrama de entalpia-concentración) .

$$\begin{array}{l} 20^\circ\text{C} \\ H_1 = 18 \text{ Kcal/ Kg} \\ 12\% \end{array}$$

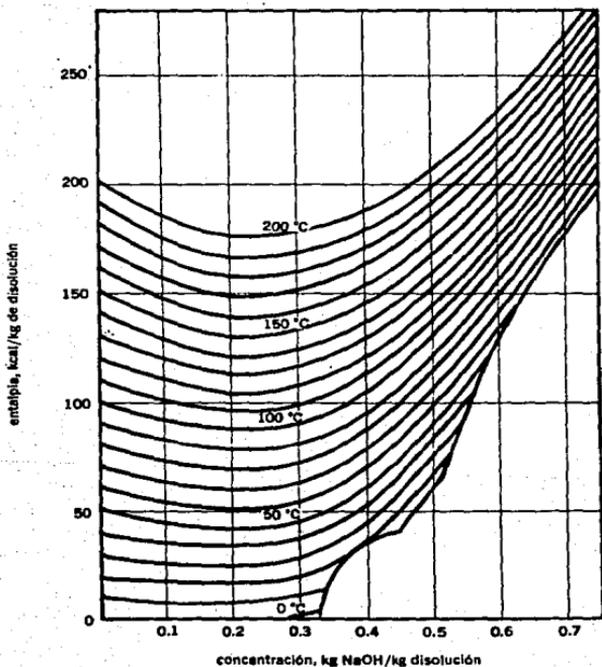
$$\begin{array}{l} 96^\circ\text{C} \\ H_2 = 127.66 \text{ Kcal/Kg} \\ 52\% \end{array}$$

Entalpias de la disolución (tablas de vapor)

120 mm Hg

$$\begin{array}{l} H_3 \\ 96^\circ\text{C} \end{array} = 636 \text{ Kcal/Kg (vapor sobrecalentado)}$$

Diagrama entalpia-concentración para las disoluciones de hidróxido sódico



Fuente: Antonio Valiente, Rudi Primo Stivalet.
Problemas de balances de energía.
Ed. Alhambra Mexicana; Méx. (1982).

Entalpias del vapor de calentamiento (tablas de vapor)

$$H_4 = 648 \text{ Kcal/Kg}$$

$$H_5 = 126 \text{ Kcal/Kg}$$

Balance de energía

$$G_4(648-126) = 15384.616(636) + 4615.384(127.66) - 20,000(18)$$

$$G_4 = 19,183.55 \text{ Kg / h}$$

Comentarios

En la operación de evaporación es necesario suministrar calor a la disolución para lograr la ebullición de ésta; como medio de calentamiento se puede utilizar vapor de agua aunque también puede utilizarse el contacto directo con gases de combustión. Cuando se trabaja con disoluciones la temperatura de ebullición se altera debido al soluto disuelto. El aumento en el punto de ebullición se obtiene mediante el uso de las gráficas de Dührig.

En la evaporación la disolución suele ser el producto final deseado, como en el problema; hay casos en que lo que se recupera son los vapores, como en el caso de la obtención de agua destilada a partir de agua de mar.

En la manufactura de la sosa cáustica, como ya se mencionó, se utilizan evaporadores de múltiple efecto. En el problema se consideró un único evaporador. La solución concentrada es del 52% de sólidos siendo el 50% hidróxido de sodio y el resto (2%) de NaCl.

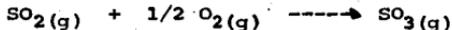
Problema 14

Objetivo: Aplicar el balance de energía para calcular distintos calores involucrados, así como para efectuar cálculos estequiométricos en el proceso de producción de ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico es una materia prima básica que se utiliza en gran variedad de industrias. Se ha pretendido considerar que el estado de civilización de un país puede determinarse por medio de la cantidad de ácido sulfúrico que consume por persona. El ácido sulfúrico fue uno de los primeros ácidos que se conocieron, ya que podía obtenerse mediante la absorción en agua del SO_2 que se formaba cuando los sulfatos o los sulfuros naturales se sometían a la calcinación. Innumerables hombre-año de esfuerzos en el diseño han dado lugar al desarrollo de métodos para la producción económica de ácido sulfúrico partiendo de diversos materiales. La fuente de suministro del azufre en este problema la constituye el azufre mismo. Desde el punto de vista general, la preparación del ácido sulfúrico es bastante sencilla. El azufre se transforma en SO_2 :



el cual se oxida luego a SO_3 con aire adicional:



y el SO_3 resultante se absorbe en agua para dar lugar al H_2SO_4



Los detalles del proceso de la planta de ácido sulfúrico se muestran en la figura 3.11. Se usa 150% de exceso de aire (con base en la oxidación del azufre a SO_2).²²

Determinar la cantidad diaria de calor:

- En el tanque de fusión.
- En el quemador.

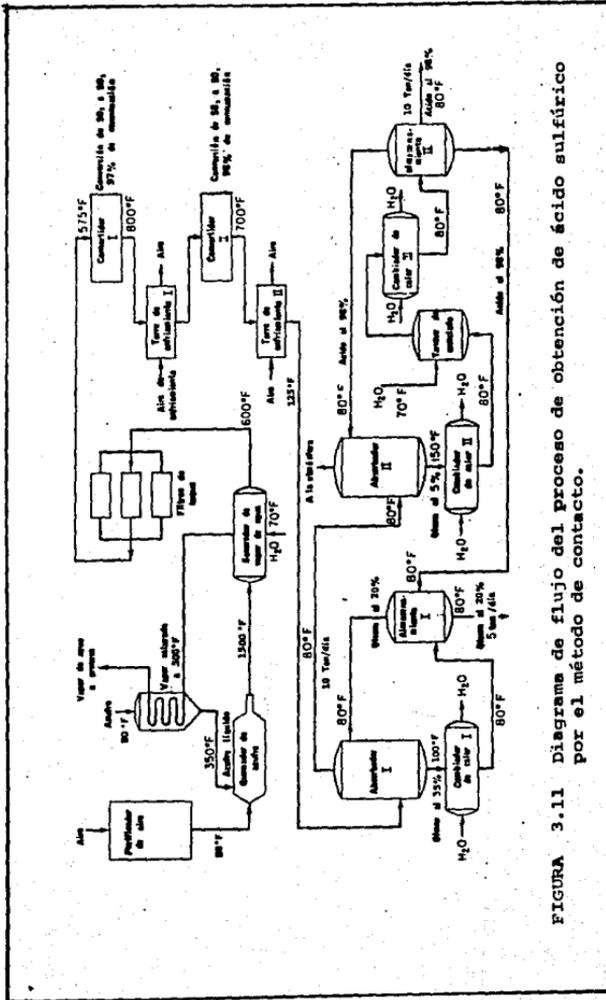


FIGURA 3.11 Diagrama de flujo del proceso de obtención de ácido sulfúrico por el método de contacto.

- (c) Calcular el calor transferido por día del convertidor por medio del aire de enfriamiento.
- (d) Calcular la cantidad diaria de H_2SO_4 al 98% que se recircula en el absorbedor II.
- (e) ¿Qué porcentaje del total de SO_3 producido diariamente consume el absorbedor de oleum (I) y qué porcentaje el del H_2SO_4 al 98% (II).

Datos adicionales:

Compuesto	\bar{C}_p BTU/(lb) (°F)	$\bar{T}_{\text{fusión}}$ (°F)	$\Delta H_{\text{fusión}}$ BTU/lb
S(s) -----	0.163	240.8	6.50
S(l) -----	0.235		
SO ₂ -----	0.16406		
SO ₃ -----	0.210		
N ₂ -----	0.5135		
O ₂ -----	0.2328		
Aire -----	0.25		



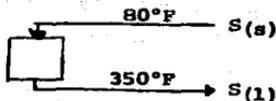
$\Delta H_{\text{reacción}, 77^\circ\text{F}} = -1995.75$ BTU/lb de SO_2 formado.



$\Delta H_{\text{reacción}, 77^\circ\text{F}} = -1800$ BTU/lb de SO_3 formado.

Nota: El % de oleum es igual al % en peso de SO_3 libre en la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$. Se considera que todo el H_2O se combina con SO_3 para formar H_2SO_4 .

(a) Cantidad de calor necesario en el tanque de fusión:



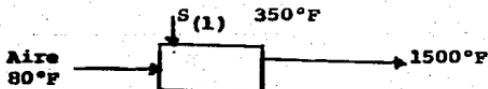
$$Q = \int_{80^{\circ}\text{F}}^{240.8^{\circ}\text{F}} 0.163 \, dT + 6.5 + \int_{240.8^{\circ}\text{F}}^{350^{\circ}\text{F}} 0.235 \, dT$$

$$Q_{\text{req.}} = 26.21 + 6.5 + 25.662$$

$$Q_{\text{req.}} = 58.372 \text{ BTU / lb de S}$$

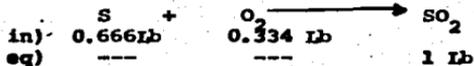
$$Q_{\text{req.}} = 128,686.06 \text{ BTU / Ton. de S}$$

(b) Cantidad de calor que se pierde en el quemador:



Base: 1 lb de SO_2 producido.

reacción:



Oxígeno requerido:

$$(0.334 \text{ Lb})(1.5) = 0.501 \text{ Lb}$$

Aire requerido:

$$0.501 \text{ Lb de O}_2 \times \frac{2900 \text{ Lb de aire}}{672 \text{ Lb de O}_2} = 2.1620 \text{ Lb}$$

Composición de la corriente de salida del quemador:

1 lb de O₂
 0.72 lb de aire
 1.107 lb de N₂

Suponiendo que la temperatura de reacción es de 350°F, entonces el calor absorbido por el aire será:

$$2.16 (0.25)(350 - 80) = 145.935 \text{ BTU / lb de SO}_2$$

$$\Delta H_{r, 350^\circ\text{F}} = \Delta H_{r, 77^\circ\text{F}} + m \int_{77^\circ\text{F}}^{350^\circ\text{F}} \bar{C}_p \text{ SO}_2 - m \int_{77^\circ\text{F}}^{1350^\circ\text{F}} \bar{C}_p \text{ S} - m \int_{77^\circ\text{F}}^{350^\circ\text{F}} \bar{C}_p \text{ O}_2$$

$$\Delta H_{r, 350^\circ\text{F}} = -1995.75 + (1)(273)(0.16406) - ((0.666)(273)(0.235) + (0.334)(273)(0.2328))$$

$$\Delta H_{r, 350^\circ\text{F}} = -2014.91 \text{ BTU / lb de SO}_2 \text{ formado.}$$

Balance de energía:

$$\Delta H_{r, 350^\circ\text{F}} = Q_{\text{abs. aire}} + m \int_{350^\circ\text{F}}^{1500^\circ\text{F}} \bar{C}_p \text{ SO}_2 + m \int_{350^\circ\text{F}}^{1500^\circ\text{F}} \bar{C}_p \text{ aire} + m \int_{350^\circ\text{F}}^{1500^\circ\text{F}} \bar{C}_p \text{ N}_2 - Q_{\text{perdido}}$$

$$2014.91 = 145.935 + (1150)(0.16406) + 0.72(1150)(0.25) + 1.107(1150)(0.5135) - Q_{\text{perdido}}$$

$$2014.91 = 145.935 + 118.67 + 207 + 653.711 - Q_{\text{perdido}}$$

$$Q_{\text{perdido}} = - 819.594 \text{ BTU / lb de SO}_2$$

$$Q_{\text{perdido}} = - 371,767.8384 \text{ BTU / Ton. de SO}_2$$

(c) Calor transferido del convertidos por medio de enfriadores de aire.



$$\Delta H_{r,575^{\circ}\text{F}} = \Delta H_{r,77^{\circ}\text{F}} + m \int_{77^{\circ}\text{F}}^{575^{\circ}\text{F}} \bar{C}_p \text{SO}_3 \, dT - m \int_{77^{\circ}\text{F}}^{575^{\circ}\text{F}} \bar{C}_p \text{SO}_2 \, dT - m \int_{77^{\circ}\text{F}}^{575^{\circ}\text{F}} \bar{C}_p \text{O}_2 \, dT$$

$$\Delta H_{r,575^{\circ}\text{F}} = -1800 + (1.25)(575-77)(0.21) - [1](575-77)(0.16406) - (0.25)(575-77)(0.2329)$$

$$\Delta H_{r,575^{\circ}\text{F}} = -1800 + 130.725 - (81.701 + 28.983)$$

$$\Delta H_{r,575^{\circ}\text{F}} = -1780 \text{ BTU / lb}$$

Balance de energía:

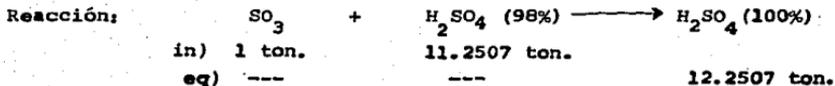
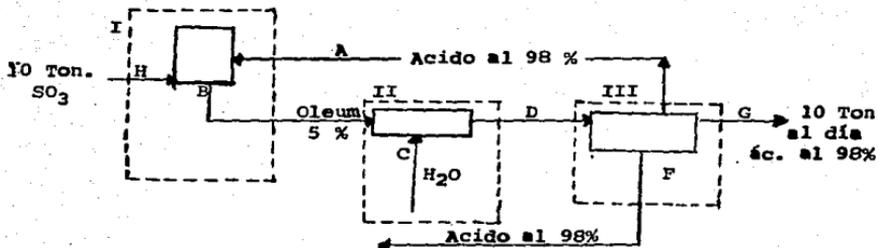
$$Q = H_{r,575^{\circ}\text{F}} + m \int_{575^{\circ}\text{F}}^{125^{\circ}\text{F}} \bar{C}_p \text{SO}_3 \, dT$$

$$Q = 1.25 (125-575) (0.21) - 1780$$

$$Q = -1898.125 \text{ BTU / lb de SO}_3$$

$$Q = 860,989.5 \text{ BTU / Ton. de SO}_3$$

(d) Cantidad diaria de H_2SO_4 de 98% que se recircula en el absorbedor II.



BALANCE EN I

Si A = Ton. de ácido al 98% que se recircula
 B = Ton. de oleum al 5%

Balace global: $H + A = B$ Balance de azufre:
 $10 + A = B$ $10 = 0.05B + A / 11.2507.$

Obteniendose:

A = 68.4229 Ton. ácido al 98% / día.

B = 78.4029 Ton. de oleum al 5%./ día.

BALANCE EN IV

$$L = H - F + M \quad ; \quad L = 10 - 2.5 + 5$$

$$L = 12.5 \text{ Ton.}$$

BALANCE EN V

$$L + J = H + K \quad ; \quad 12.5 + J = 10 + K$$

$$K = J + 2.5$$

BALANCE DE AZUFRE EN VI

$$0.35 K = 0.20 J + (5)(0.2) + 2.5 / 11.2507$$

$$0.35K = 0.20J + 1.22$$

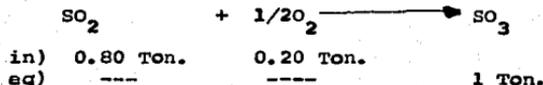
Obteniendose:

$$K = 4.8 \text{ Ton.}$$

$$J = 2.3 \text{ Ton.}$$

Calculo de la cantidad de SO_2 alimentado al convertidor.

Reacción:

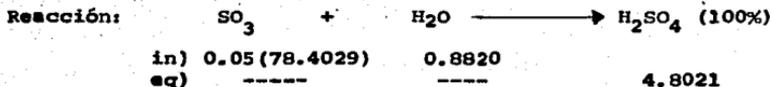


$$\frac{12.5 \text{ Ton. de SO}_2}{1 \text{ Ton. de SO}_3 \text{ prod.}} \frac{0.8 \text{ Ton. de SO}_2 \text{ req.}}{0.98} = 10.204$$

$$\text{SO}_2 \text{ alimentado al convertidor} = 10.204 \text{ Ton/día}$$

Calculo de azufre requerido para quemar:

$$10.204 (0.666) = 6.8026 \text{ Ton. de S / día}$$

BALANCE EN II

$$D = (4.8021 + 74.482 / (0.98)) = 80.9029$$

$$C = D - B = 80.9029 - 78.4029 = 2.5$$

Teniendose: $D = 80.9029 \text{ Ton. de } \acute{\text{e}}\text{c. al } 98\% / \text{d}\acute{\text{a}}\text{.}$

$C = 2.5 \text{ Ton. de } \text{H}_2\text{O} / \text{d}\acute{\text{a}}\text{.}$

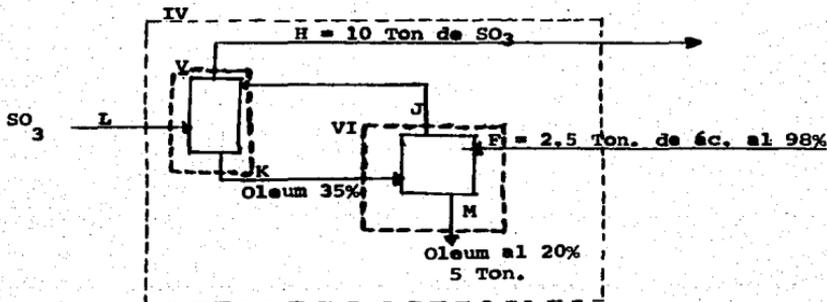
BALANCE EN III

$$D = A + G + F \quad ; \quad F = D - (A + G)$$

$$F = 80.9029 - (68.4029 + 10) = 2.5$$

$F = 2.5 \text{ Ton. de } \acute{\text{e}}\text{c. al } 98\% / \text{d}\acute{\text{a}}\text{.}$

(e) La cantidad de SO_3 consumido diariamente por el absorbedor I.



Recopilación:

BASE 1 DIA

*Cantidad de calor necesario en el tanque de fusión:

$$(128,686.06)(6.8026) = 875,399.79 \text{ BTU / día}$$

*Cantidad de calor que se pierde en el quemador:

$$(-371767.8384)(10.204) = 3,793,518.937 \text{ BTU / día}$$

*Cantidad de calor transferido del convertidor por medio de aire de enfriamiento.

$$(860,989.5)(12.5) = 10762368.75 \text{ BTU}$$

*Cantidad de H_2SO_4 de 98% que se recircula en el absorbedor II

$$68.4029 \text{ Ton.}$$

*Porcentaje del total de SO_3 producido que se absorbe en el absorbedor de oleums

$$(2.5 / 12.5) \times 100 = 20 \%$$

*Porcentaje del total de SO_3 producido que se absorbe en el absorbedor II.

$$80 \%$$

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Comunmente los alumnos de Ingeniería Química usan, en los diversos laboratorios, como reactivos ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, amoníaco, ácido nítrico, sosa y cloro.

Estas sustancias tienen una gran demanda, son baratas y son utilizados en casi todo la industria química .

Se ha dicho muchas veces que la industrialización de un país se puede medir simplemente por su producción de ácido sulfúrico, pero frecuentemente los alumnos no tienen el conocimiento general de como se producen dichas sustancias, a pesar que existe gran difusión de sus procesos y con corta - obsolescencia.

En esta época de profundas innovaciones científicas y tecnológicas vivimos en un mundo que se encuentra en un proceso de continuo cambio. La Ingeniería química está adoptando un cambio permanente y radical, como consecuencia del cambio - tecnológico de las ciencias en que se fundamenta. Por otro lado también existe un continuo aumento en lo que se refiere a la seguridad de operación de las plantas químicas y procesos industriales; por ello la necesidad de buscar la excelencia

cia en los sistemas de educación, capacitación y operación de las plantas químicas simultáneamente con el aumento en la eficiencia de las unidades.

Este impacto de la revolución científica y tecnológica no se ha hecho esperar en las universidades, reflejándose en la modificación de los planes de estudio, principalmente en las universidades extranjeras. Teniéndose estos cambios en las asignaturas como son:

Asignaturas menores:

- Física.
- Análisis.
- Química Orgánica.
- Destilación.

Asignaturas mayores:

- Aplicaciones de la computación en la Ingeniería Química.
- Biotecnología y Biología.
- Calidad e Innovación.
- Circuitos integrados y semiconductores
- Comunicación oral y escrita.
- Ingeniería genética.
- Microelectrónica.
- Producción y polímeros.
- Productividad y tecnología
- Robótica.
- Seguridad ambiental.

Sin lugar a dudas el Ingeniero Químico del futuro tendrá que abarcar otras áreas de trabajo, pero los productos de la Industria Química Inorgánica Pesada seguramente estarán presen

tes en la nueva era de la Ingeniería Química.

La propuesta mencionada en la tesis, es la más idónea para lograr que los alumnos de dicha carrera adquieran conocimientos generales de los principales procesos de la industria química inorgánica pasada (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, amoníaco, ácido nítrico, hidróxido de sodio y cloro). Teniendo el profesor una gran flexibilidad para la ejecución de la propuesta; ya que el tiene la libertad de elegir, a su criterio, los temas del programa de su asignatura que considere mas conveniente.

La ejecución de la propuesta no interfiere con los objetivos de los programas de cada asignatura, es más con su ejecución se logra que el alumno visualice la importancia de sus conocimientos adquiridos en cada asignatura y la interrelación entre ellos, creándole de esta manera, un interés por unificar sus conocimientos para una mejor comprensión de la Ingeniería Química.

APPENDICE

INGENIERIA QUIMICA

Plan de estudios de la Escuela Nacional de Industrias Químicas

Capítulo II

Artículo 7. La Escuela dará la preparación conveniente para el ejercicio de las siguientes ocupaciones:
I. Ingenieros Industriales
II. Veritas en Industrias
III. Practicos en Industrias
Artículo 8. Plan de estudios por...

Químicos Industriales (1916)

Primer año
Química de los metaloides
Algebra
Matemática (aritmética, álgebra, geometría)
Lengua nacional
Ciencia general y elemental y químico (que cubran todos los alumnos de la Escuela)
Dos Industrias

Segundo año
Química de los metales
Química orgánica
Botánica y zoología aplicadas
Mecánica aplicada
Tercer año
Química del carbón
Análisis cualitativo
Primer curso de higiene industrial (que cubran todos los alumnos de la Escuela)
Dos Industrias

Primer año
Análisis cualitativo
Mineralogía y geología aplicadas

Segundo curso de alemán

Comprehensión y economía Industriales
Comprehensión de la literatura alemana y la ciencia (que recibirá todos los alumnos de la Escuela)
Dos Industrias

Peritos en Industrias (1916)

Artículo 9. Los alumnos que ingresen a la Escuela para estudiar los cursos de Peritos Industriales, a fin de obtener el diploma correspondiente que les expedirá la Dirección de Industrias, tendrán la obligación de cumplir la obligación de cursar, por lo menos, los dos primeros años de estudios referentes a los siguientes cursos:
Artículo 10. Los alumnos que habiendo ingresado a la Escuela para hacer los estudios de Peritos Industriales quisiere hacer los estudios de Peritos Industriales, deberán cursar un año más de estudios o sea, el correspondiente al tercer de los químicos.
Artículo 11. Los peritos Industriales tienen el derecho de especializarse en determinada industria, para lo cual deberán cursar un año adicional de su programa alguna o algunas de las otras Industrias, para su objeto. Los Industriales tienen, además, la obligación de asistir a las conferencias que en el cuarto año de estudio reciben los Peritos Industriales, sobre Higiene Industrial y obrera.

Prácticos en Industrias (1916)

Artículo 13. Los alumnos que se inscriban en la Escuela para seguir los cursos de perfitos Industriales, deberán cursar los cursos de Peritos Industriales en que deseen especializarse. Estos cursos serán de carácter práctico y tendrán el costo correspondiente, expedido por la Dirección de la Escuela.
Artículo 14. Los alumnos que deseen especializarse en el curso de Higiene Industrial, deberán cursar el curso correspondiente de Higiene Industrial, en el curso de Peritos Industriales, a fin de obtener el diploma correspondiente que les expedirá la Dirección de Industrias.
Artículo 15. Los estudiantes tienen el derecho de especializarse en alguna de las Industrias que se cursan en la Escuela, para lo cual deberán cursar un año adicional de su programa alguna o algunas de las otras Industrias, para su objeto. Los Industriales tienen, además, la obligación de asistir a las conferencias que en el cuarto año de estudio reciben los Peritos Industriales, sobre Higiene Industrial y obrera.

de inscribirse en los cursos que preparan para la ocupación de perfitos Industriales y Peritos Industriales, a fin de obtener el diploma correspondiente que les expedirá la Dirección de Industrias, tendrán la obligación de cursar, por lo menos, los dos primeros años de estudios referentes a los siguientes cursos:
Artículo 16. Al inaugurarse la Escuela se establecerán, para el aprendizaje de los alumnos, las siguientes Industrias, que cumplirán sus deberes desde luego:
1. Industrias de las materias grasas
2. Gran industria química
3. Industrias de las materias textiles
4. Industrias de las materias tenaces y curtiembres
5. Industrias de los aceites esenciales, látex, celulosa
6. Industria del petróleo
Artículo 17. A medida que las circunstancias económicas lo permitan, se establecerán los establecimientos de las siguientes Industrias:
7. Industria de la cerámica, vidrieras, de la tintorería y de los estampados
8. Industria de las materias explosivas
9. Industrias de las materias plásticas
10. Industrias de las materias de caucho
11. Industria de la madera, del papel y de la celulosa
12. Industrias de las pinturas y emulsiones y similares.
Artículo 18. La Escuela... dará curso al año siguiente que la economía que soliciten en los cursos de aprendizaje industrial breves.

Capítulo III

Industrias que se establecerán en la Escuela

de inscribirse en los cursos que preparan para la ocupación de perfitos Industriales y Peritos Industriales, a fin de obtener el diploma correspondiente que les expedirá la Dirección de Industrias, tendrán la obligación de cursar, por lo menos, los dos primeros años de estudios referentes a los siguientes cursos:
Artículo 16. Al inaugurarse la Escuela se establecerán, para el aprendizaje de los alumnos, las siguientes Industrias, que cumplirán sus deberes desde luego:
1. Industrias de las materias grasas
2. Gran industria química
3. Industrias de las materias textiles
4. Industrias de las materias tenaces y curtiembres
5. Industrias de los aceites esenciales, látex, celulosa
6. Industria del petróleo
Artículo 17. A medida que las circunstancias económicas lo permitan, se establecerán los establecimientos de las siguientes Industrias:
7. Industria de la cerámica, vidrieras, de la tintorería y de los estampados
8. Industria de las materias explosivas
9. Industrias de las materias plásticas
10. Industrias de las materias de caucho
11. Industria de la madera, del papel y de la celulosa
12. Industrias de las pinturas y emulsiones y similares.
Artículo 18. La Escuela... dará curso al año siguiente que la economía que soliciten en los cursos de aprendizaje industrial breves.

Ingeniero químico y doctor en química (enero de 1918)

Primer año
Primer curso de química (metales)
Práctica de laboratorio

Primer curso de alemán
Comprehensión y economía Industriales
Comprehensión de la literatura alemana y la ciencia (que recibirá todos los alumnos de la Escuela)
Dos Industrias

Segundo año
Química de los metaloides
Algebra
Matemática (aritmética, álgebra, geometría)
Lengua nacional
Ciencia general y elemental y químico (que cubran todos los alumnos de la Escuela)
Dos Industrias

Primer año
Análisis cualitativo
Mineralogía y geología aplicadas

Manipulaciones de física
Prácticas de taller

Segundo año
Química orgánica experimental con prácticas
Microbiología y ecología con prácticas
Mecánica
Mantenimiento preventivo de electricidad y magnetismo aplicada
Manipulaciones de física

Tercer año
Análisis orgánico elemental de productos inorgánicos y orgánicos
Mecánica
Fisicoquímica, con prácticas
Tecnología química inorgánica
Enfermería de fisiología e higiene y medicina de urgencia

Cuarto año
Química general
Diseño de máquinas y proyectos
Una industria química
Termodinámica y planes de fuerza
Ergonomía técnica industrial
Ejercicios físicos

Reserva Archivio General de la Facultad de Química. Planes de estudio varios (sin clasificar).

Químico técnico (1924)

Se definió con respecto al vigente desde el año 1920.
El curso de física general se dividió en primer y segundo curso, para el primer y segundo curso de electroquímica se pasó de segundo a tercer año.

Se agregaron los llamados talleres o

inorgánicos y orgánicos se llama ahora análisis elemental y preparación de pilas, ácidos orgánicos.

Reserva Archivio General de la Facultad de Química. Planes de estudio varios (sin clasificar).

Químico técnico (1925)

Primer año
Primer curso de física general y prácticas
Diseño de máquinas y proyectos
Análisis químico cualitativo
Prácticas de química, con prácticas
Prácticas de taller
Mecánica superior
Ejercicios físicos

Segundo año
Mecánica analítica
Física general y ecología
Microbiología y ecología
Ejercicios físicos, con prácticas
Análisis cuantitativo

Tercer año
Análisis industriales
Electroquímica
Física profesional y mecánica de urgencia
Mecánica aplicada
Ejercicios inorgánicos
Ejercicios físicos

Cuarto año
Análisis técnicos industriales
Mecánica prima industrial
Nociones de ingeniería civil
Diseño de máquinas y proyectos
Una industria química
Ejercicios físicos orgánicos
Ejercicios físicos

Ingeniero químico (1927)

Nombre que adquirió la carrera de químico técnico a partir de esa fecha

Primer año
Física general
Química inorgánica, con prácticas
Análisis químico cualitativo
Geometría descriptiva
Ejercicios físicos obligatorios

Segundo año
Química orgánica
Análisis químico cuantitativo
Microbiología
Mineralogía y geología
Ejercicios físicos (voluntarios)

Tercer año
Fisicoquímica
Mecánica general
Electricidad con prácticas
Ejercicios físicos (voluntarios)

Cuarto año
Mecánica prima industrial
Química industrial inorgánica
Ejercicios de materiales
Ejercicios físicos (voluntarios)

Quinto año
Mecánica aplicada
Ejercicios de materiales
Ejercicios de industrias industriales
Ejercicios de industrias y comercialización específica industrial
Ejercicios de industrias
Ejercicios físicos (voluntarios)

Una industria química, laboratorio práctica industrial, laboratorio de física, química y física. Durante la carrera se dan conferencias sobre "Problemas industriales de México" (este plan se aplica en vigor en 1928).

Fuente: Archivo General de la Facultad de Química. Planes de estudio varios (sin clasificar).

Ingeniero químico (1935)

Primer año
Compendio de física (primer término)
Geometría analítica y cálculo diferencial
Física hidrostática y calor (primer término)
Física hidrostática y calor (segundo término)
Manipulaciones de física
Química inorgánica, no metals, con prácticas
Análisis químico cualitativo, con prácticas

Segundo año
Física (primer término)
Exercicios físicos (segundo término)
Electricidad y magnetismo
Fisicoquímica
Resistencia de los materiales
Química inorgánica (segundo término)
Análisis químico cuantitativo

Tercer año
Fisicoquímica, con prácticas
Mecánica general
Química orgánica (primer término)
Análisis químico cuantitativo especial
Ejercicios de materiales
Dinámica (segundo término)
Primer curso de dibujo industrial

Cuarto año
Termodinámica química
Segundo curso de ingeniería química
Ejercicios de materiales
Análisis químico industrial
Segundo curso de dibujo industrial
Ejercicios de materiales
Mecánica especial

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

PROLOGO

- 1.- García Fernández Horacio. Historia de una Facultad Química. 1916-1983 U.N.A.M. México, 1985

CAPITULO I

- 2.- Faith, Keyes and Clark's. Industrial Chemicals. 3^o ed. N.Y. Wiley J. 1967.
- 3.- Mayer Fritz. Métodos de la Industria Química, en diagramas de flujo coloreado (Inorgánica). Editorial Reverté S.A. México, 1981 .
- 4.- Epshtein A.D. Química en la Industria. Editorial Mir Moscú. U.R.S.S., 1977.
- 5.- Stepheson Richard. Introducción a los Procesos Químicos Industriales. Editorial Continental. México., 1974.
- 6.- Kirk - Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química. Editorial UTEHA. México., 1963.
- 7.- Grolier. Enciclopedia Autodidáctica Quillet. Editorial Cumbre S.A. 16^a ed., México., 1979.
- 8.- Rangel Treviño E. La Industria Petroquímica como mercado para el cloro. Revista de la Sociedad Química de México, p.p 5,74-75 , 1971.
- 9.- Wells Fernando. La Química Contemporánea. U.N.A.M. México, 1984.

CAPITULO II

- 10.- Villarreal Canseco Tomas. Didáctica General. Ediciones Oasis S.A. México., 1967.

- 11.- Programa Actual de la Asignatura de Química Inorgánica I ,
Licenciatura en Ingeniería Química. F.E.S.C. U.N.A.M.

CAPITULO III

- 12.- O'connor Rod, Mickey Charles. Problemas de Química Aplicada
Editorial HARLA. México., 1978.
- 13.- Rosenberg Jerome L. Química General, Serie Schaum, 6^a ed.
Editorial Mc Graw Hill. México, 1982.
- 14.- Ortegón Domínguez Duhne. Química General y Orgánica. Editó
rial Mc Graw Hill, México, 1982.
- 15.- Masterton, Slowinski. Química General Superior 6^a ed. Editó
rial Interamericana - Mc Graw Hill, México., 1988.
- 16.- Cuadernos de Posgrado 18. Perfiles Químico-Tecnológicos.
División de Estudios de Posgrado. Maestría en Ingeniería de
Proyectos. U.N.A.M. México., 1985.
- 17.- O'connor Rod. La Química. Editorial HARLA. México., 1974.
- 18.- Valiente Antonie, Primo Stivalet Rudi. Problemas de Balances
de Materia. Editorial Alhambra Mexicana. México., 1981.
- 19.- Rudd F. Dale, Powers J. Gary. Process Synthesis. Editorial
PRENTICE - HALL. U.S.A., 1973.
- 20.- Apuntes de la Asignatura de Ingeniería Química I de la F.E.S.C.
85 - I U.N.A.M.
- 21.- Valiente Antonie, Primo Stivalet Rudi. Problemas de Balances
de Energía. Editorial Alhambra Mexicana. México 1982.
- 22.- Himmelblau David M. Principios y Cálculos Básicos de la Inge
niería Química. Editorial CECSA. México, 1984.

- 23.- Mahan H. Bruce. Química curso universitario, Fondo Educativo Interamericano, México 1985.
- 24.- Demitras F.S.C.; Russ R. Charles. Química Inorgánica. Editorial Prentice/Hall Internacional. España, 1973.
- 25.- Brescia Frank, Arents John. Fundamentos de Química. Cia. Editorial Continental S.A., México 1970.
- 26.- Gutiérrez Ducóns Juan L. Química Superior . Cultural, S.A. Ediciones. España, 1980.

CONCLUSIONES

- 27.- Ríos Sánchez Alfredo J. El Ingeniero Químico del Futuro. IMIQ, Año XXIX, Vol. 2, p.p 24-36 .